# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1915. Redaktionsschluß für No. 17 am 11. September 1915. 16. Jahrgang.



**Originalmitteilungen:**

E. Schrödinger, Zur Theorie der Fall- und Steigversuche an Teilchen mit Brownscher Bewegung. S. 289.

W. Drägert, Über die graphische und mechanische Berechnung chemischer Affinitäten aus thermischen Messungen. S. 295.

W. Voigt, Das Dispersionsgesetz der magnetooptischen Effekte im Ultraroten bei Eisen und Kobalt. S. 298.

INHALT:

F. Voltz, Zur Frage der Härtemessung der Röntgenstrahlen auf photographischem Wege. S. 306.

F. Voltz, Über die Verwendbarkeit des Selens zu Röntgenstrahlenenergiemessungen. S. 308.

**Besprechungen:**

L. Zehnder, Der ewige Kreislauf des Weltalls. S. 311.

O. Heimstädt, Apparate und Arbeitsmethoden der Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung mit besonderer Berücksichtigung der Spiegelkondensoren. S. 311.

F. Bremer, Leitfaden der Physik. I. S. 312.

H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung. S. 312.

**Berichtigung zur Übersicht über die Kriegsbeteiligung der Deutschen Physiker.** S. 312.

**Personalien.** S. 312.

**Gesuche.** S. 312.


## ORIGINALMITTEILUNGEN.

### Zur Theorie der Fall- und Steigversuche an Teilchen mit Brownscher Bewegung.


Von Erwin Schrödinger.


#### I. Einleitung.

Bekanntlich haben F. Ehrenhaft und andere Physiker[1]) an submikroskopischen Metall- und Flüssigkeitsteilchen Einzelladungen und Ladungsänderungen gemessen, welche nach der Ansicht einiger unter ihnen das Elektron zum Teil erheblich unterschreiten. Die geistvolle Methode ist schon oft beschrieben worden. Es handelt sich dabei um die Messung der stationären Steig- oder Fallgeschwindigkeit, welche das Teilchen in einem homogenen elektrischen Feld oder im Schwerefeld allein annimmt. Solch kleine Partikel sind aber außerdem noch der Brownschen Bewegung unterworfen und deshalb braucht ein und dasselbe Teilchen unter ganz ungeänderten Bedingungen bald etwas kürzer, bald etwas länger, um dieselbe Strecke zwischen zwei Marken zurückzulegen. Diese „wahren Schwankungen" sind bei kleinen Teilchen sehr bedeutend, so daß z. B. die „Stopfehler" ihnen gegenüber gar nicht in Betracht kommen, die Zeitmessung also als absolut genau gelten kann.

Man hat nun die Aufgabe, aus einer Serie solcher Passagezeiten, die an demselben Teilchen bei ungeänderten Bedingungen gemessen wurden, erstens: die Schwankungen zu eliminieren und den richtigen, d. h. wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeit zu ermitteln; zweitens: aus den Schwankungen die Konstante der Brownschen Bewegung, etwa das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat, zu berechnen. Da die Schwankungen nach einem etwas anderen Gesetz verteilt sind, als gewöhnliche Beobachtungsfehler, so bietet sich hier ein neues Problem der Wahrscheinlichkeitsrechnung dar, das bis jetzt meines Wissens einer korrekten Lösung nicht zugeführt worden ist. Infolgedessen fehlt erstens dem gegenwärtig üblichen Rechenverfahren die sichere Grundlage, zweitens fehlt jeder theoretische Maßstab für die Genauigkeit. Ein solcher ist aber insbesondere für das mittlere Verschiebungsquadrat dringend vonnöten, da dieses ja selbst schon eine Art mittleres Fehlerquadrat ist. Und den mittleren Fehler des mittleren Quadrats kann man empirisch bekanntlich nur aus sehr umfangreichen Versuchsreihen ermitteln.

#### II. Problemstellung.

Das Teilchen, dessen Bewegung wir uns auf eine Gerade beschränkt denken können, gehe zur Zeit $t = 0$ von der Stelle $x = 0$ auf dieser Geraden aus. Seine Ortsveränderung hat man als algebraische Summe zweier Verschiebungen aufzufassen, die es durch die Feldwirkung allein und infolge der Brownschen Bewegung allein erleiden würde. Die Verschiebung durch das Feld ist der Zeit proportional, etwa

$$vt.$$

Die Brownschen Verschiebungen nach einer bestimmten Zeit $t$ verteilen sich (bei einer großen Zahl von Versuchen immer über dieselbe Zeit $t$) nach dem Gaußschen Fehlergesetz, wobei das mittlere Verschiebungsquadrat mit $t$ proportional ist. D. h. eine Verschiebung zwischen $\lambda$ und

1) F. Ehrenhaft, diese Zeitschr. **10**, 308, 1909; **11**, 619 u. 940, 1910; **12**, 94 u. 261, 1911; Wien. Ber. **118**, März 1909; **119**, Mai 1910; **123**, 53, 1914; Ann. d. Phys. **44**, 657, 1914; C. R. t. **158**, 1071. — K. Przibram, Wien. Ber. **119**, Juni 1910; **121**, 949, 1912. — E. Weiß, Wien. Ber. **120**, 1021, 1911; diese Zeitschr. **12**, 630, 1911. — D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1697, 1914; Ann. d. Phys. 1915. — Für etwaige Unvollständigkeit, insbesondere Nichtberücksichtigung von Arbeiten, die seit Juli 1914 erschienen sind, bitte ich aus naheliegenden Gründen um Entschuldigung.

$\lambda + d\lambda$ in einer Koordinate hat die Wahrscheinlichkeit (W.)

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha\lambda^2}{t}}\, d\lambda;$$

$\alpha$ ist eine Konstante, und zwar, wie leicht nachzurechnen, der halbe Reziprokwert des mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrates. — Die Gesamtverschiebung $x$ ist

$$x = vt + \lambda$$

und für die W., daß $x$ zwischen $x$ und $x + dx$ liege, ergibt sich daher

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(x-vt)^2}{t}}\, dx. \qquad (1)$$

Es gilt nun, aus einer Beobachtungsreihe der oben angeführten Art diejenigen Werte von $\alpha$ und $v$ zu berechnen, welche durch diese Beobachtungsreihe zu den wahrscheinlichsten gemacht werden; ferner die Fehler zu berechnen, die beiden Werten wahrscheinlich oder im Mittel anhaften. Die Aufgabe wäre sehr einfach, wenn wir, statt immer über die gleiche Strecke, immer über das gleiche Zeitintervall beobachten würden. Aber die Versuchsanordnung gestattet das nicht. Unser Beobachtungsmaterial besteht tatsächlich aus den $n$ Zeiten

$$t_1,\ t_2,\ t_3,\ \ldots\ t_n,$$

die das Teilchen bei $n$ Versuchen zur Zurücklegung immer der gleichen Strecke $l$ benötigt.

### III. Diskussion des Problems.

Wir müssen offenbar zuerst die W. kennen, daß eines der $t_i$ in gegebene Grenzen falle, mit anderen Worten die W., daß das Teilchen eine in der Entfernung $x = l$ angebrachte Marke gerade in dem Zeitraum zwischen $t$ und $t + dt$ zum erstenmal überschreite. Die Berechnung dieser W. ist so umständlich, daß ich nicht umhin kann, zwei einfachere Wege, die sich auf den ersten Blick darbieten und deren einer auch schon betreten worden ist, als irrig zu erweisen, um dem Verdacht zu begegnen, ich hätte sie übersehen.

Man könnte sagen: Da das Teilchen die durchschnittliche Geschwindigkeit $v$ hat, so muß es, wenn es zwischen $t$ und $t + dt$ die Marke bei $l$ erreichen soll, zur Zeit $t$ zwischen $l$ und $l - vdt$ sich aufhalten. Hierfür besteht nach (1) die W.

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\, vdt. \qquad (2)$$

Demnach wäre dies auch die W. für ein Überschreiten der Marke zwischen $t$ und $t + dt$. Das ist aber falsch, denn (2) verschwindet für $v = 0$ und jedes endliche Wertepaar $(l, t)$, während tatsächlich auch ein Teilchen, das nur der Brownschen Bewegung unterworfen ist, eine in endlicher Entfernung angebrachte Marke jedenfalls in vielen (de facto in allen) Fällen irgendeinmal überschreiten wird.

Ein zweiter naheliegender Weg ist der: ich berechne die W., daß sich das Teilchen zur Zeit $t$, und die W., daß es sich zur Zeit $t + dt$ diesseits der Marke aufhalte. Die Differenz — könnte man glauben — wird die W. für das Überschreiten der Marke in der Zwischenzeit liefern. Man findet

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\,(lt^{-3/2} + vt^{-1/2})\, dt. \qquad (3)$$

Mit diesem Wert hat Konstantinowsky[1]) gerechnet. Er erweist sich als falsch, und zwar aus zwei Gründen. Erstens stellt er nur die Differenz der W. für ein Überschreiten in positivem oder negativem Sinne dar; zweitens sind im Minuend auch jene Fälle berücksichtigt, in denen die Marke zwar in dem betrachteten Zeitraum überschritten wird, aber nicht zum erstenmal.

Die Sache wird anschaulicher, wenn man sich statt eines Teilchens deren sehr viele ($N$) zur Zeit $t = 0$ von $x = 0$ aus „diffundieren" denkt. Man überblickt dann eine sehr große Zahl von Versuchen gleichzeitig. Formel (1) gibt dann (mit $N$ multipliziert) die Zahl der Teilchen an, die jeweils zwischen $x$ und $x + dx$ liegen. Die Gesamtzahl diesseits der Marke ist

$$N\int_{-\infty}^{l}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(x-vt)^2}{t}}\, dx = \frac{N}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{(l-vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}} e^{-y^2}\, dy;$$

man erkennt, daß der Ausdruck (3) nichts anderes ist, als die Abnahme dieser Zahl während $dt$ (abgesehen von dem Faktor $N$); d. i. die Zahl der positiven vermindert um die Zahl der negativen Passagen, ohne Rücksicht auf die Vorgeschichte der betreffenden Teilchen.

Der Experimentator wird vielleicht geneigt sein, diesen Fehler gering zu achten, da er vielleicht eine Rückkehr über die Marke nur selten beobachtet hat. Daß die Möglichkeit der Rückkehr gleichwohl nicht außer acht gelassen werden darf, geht aber daraus hervor, daß Minuend und Subtrahend der Differenz (3) bei genügend kleinem Zeitdifferential von viel höherer Größenordnung sind als (3).

Um uns hiervon zu überzeugen, berechnen wir die Zahl der Teilchen, die der doppelten Bedingung genügen, daß sie zur Zeit $t$ diesseits, zur Zeit $t + \Delta t$ aber jenseits der Marke anzutreffen sind. Diese Zahl gibt jedenfalls eine untere Schranke für die Zahl der positiven Pas-

1) D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1717, 1914.

sagen, denn alle Teilchen, von denen das Gesagte gilt, müssen in $\Delta t$ mindestens eine positive Passage vollzogen haben. Greifen wir nun zur Zeit $t$ irgendein Intervall $(x', x'+dx')$ diesseits der Marke heraus. Es enthält nach (1)

$$N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\,e^{-\frac{\alpha(x'-vt)^2}{t}}dx' \qquad (4)$$

Teilchen. Von ihnen werden alle jene und nur jene zur Zeit $t+\Delta t$ jenseits der Marke sein, die während $\Delta t$ eine positive Verschiebung $> l-x'$ erlitten haben. Hierfür besteht, nach (1), die W.

$$\int_{l-x'}^{\infty}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi\Delta t}}\,e^{-\frac{\alpha(x-v\Delta t)^2}{\Delta t}}dx=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{(l-x'-v\Delta t)\sqrt{\frac{\alpha}{\Delta t}}}^{\infty}e^{-y^2}dy. \qquad (5)$$

Mit dieser W. ist (4) zu multiplizieren und dann nach $x'$ von $-\infty$ bis $l$ zu integrieren. Das gibt

$$\frac{N}{\pi}\int_{-\infty}^{l}dx'\sqrt{\frac{\alpha}{t}}\,e^{-\frac{\alpha(x'-vt)^2}{t}}\int_{(l-x'-v\Delta t)\sqrt{\frac{\alpha}{\Delta t}}}^{\infty}dy\,e^{-y^2}=$$

$$=\frac{N}{\pi}\int_{-\infty}^{z_0}dz\,e^{-z^2}\int_{(z_0-z)\sqrt{\frac{t}{\Delta t}}-v\sqrt{\alpha\Delta t}}^{\infty}dy\,e^{-y^2} \qquad (6)$$

Hier wurde zur Abkürzung

$$(l-vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}=z_0 \qquad (7)$$

gesetzt. Umkehrung der Integrationsfolge liefert

$$\frac{N}{\pi}\int_{-v\sqrt{\alpha\Delta t}}^{\infty}dy\,e^{-y^2}\int_{z_0-(y+v\sqrt{\alpha\Delta t})\sqrt{\frac{\Delta t}{t}}}^{z_0}dz\,e^{-z^2}. \qquad (8)$$

Nun läßt sich die Limite für $\Delta t=0$ bilden. Man erhält als Glied niedrigster Ordnung in $\Delta t$

$$\frac{N}{2\pi\sqrt{t}}\,e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\sqrt{\Delta t}. \qquad (9)$$

Der Ausdruck (8) geht also in der Limite nur wie $\sqrt{\Delta t}$ gegen 0. Da er eine untere Schranke[1]) für die Zahl der positiven Passagen während $\Delta t$ bildet, so muß auch diese Passagenzahl, der Minuend in (3), mindestens von der Größenordnung $\sqrt{\Delta t}$ sein, also von höherer Größenordnung als die Differenz (3) selbst. W. z. b. w.

## IV. Lösung des Problems.

### a) Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Erstpassagezeit.

Um Worte zu sparen, wollen wir ein Teilchen, solange es die Marke noch nicht überschritten hat, „weiß" nennen, später hingegen „rot". Diesseits der Marke gibt es also weiße und rote Teilchen, jenseits der Marke nur rote. Nun sei $p(t)\,dt$ die gesuchte Wahrscheinlichkeit einer Erstpassagezeit zwischen $t$ und $t+dt$, also $Np(t)\,dt$ die Zahl der Erstpassagen während $dt$. Dann ist offenbar

$$Np(t)\,dt = \text{Abnahme der weißen Teilchen während } dt. \qquad (10)$$

Im Falle $v=0$ ist die jeweilige Zahl der weißen Teilchen leicht anzugeben. Denn da verteilen sich die roten von der Marke aus gleichmäßig auf den Raum diesseits und jenseits. Die Zahl der weißen ist also gleich der Gesamtzahl $N$ vermindert um die doppelte Zahl jenseits der Marke.

Wenn $v\neq 0$ ist, ist eine so einfache Überlegung nicht mehr möglich, denn da verteilen sich die roten Teilchen nicht mehr gleichmäßig auf die Halbstrahlen zu beiden Seiten der Marke. Die W., ein individuelles rotes Teilchen diesseits der Marke anzutreffen, hängt davon ab, wie lange es schon rot ist.

Wir können uns aber in jedem Falle die Dichteverteilung der weißen Teilchen durch folgenden Kunstgriff anschaulich machen. Erstens denken wir uns immer $v=0$ und erteilen dafür der Marke die Geschwindigkeit $-v$, mit welcher sie zur Zeit $t=0$ von der Stelle $x=l$ ausgehen soll. Die Marke befindet sich also dann jeweilig an der Stelle $x=l-vt$. Das ist lediglich eine Koordinatentransformation, die wir nachher wieder rückgängig zu machen haben. Nun beachten wir, daß die Dichteverteilung aller Teilchen

$$\varrho(x,t)=N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\,e^{-\frac{\alpha x^2}{t}} \qquad (11)$$

eine Lösung der Fourierschen Gleichung

$$\frac{1}{4\alpha}\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2}=\frac{\partial\varrho}{\partial t} \qquad (12)$$

ist. Das ist übrigens kein Zufall, sondern hängt mit der Wesensverwandtschaft der Diffusion und der Brownschen Bewegung zusammen. Wir können (12) geradezu als die Diffusionsgleichung der Brownschen Teilchen bezeichnen. (11) ist jene Lösung von (12), welche für $t=0$ an der Stelle $x=0$ die wohlbekannte Singularität[2]) zeigt, für alle anderen $x$ verschwindet, und für alle positiven $t$ und alle $x$ regulär ist.

Die Dichte der weißen Teilchen, die wir mit $\varrho_w(x,t)$ bezeichnen wollen, wird nun ebenfalls die Differentialgleichung (12) erfüllen müssen. Nur kommt noch die Randbedingung hinzu, daß $\varrho_w$ an der jeweiligen Stelle der Marke verschwinden muß:

$$\varrho_w(l-vt,t)=0. \qquad (13)$$

Denn die weißen Teilchen werden ja von der Marke verschluckt, wie Gasionen von einer Metallplatte.

Würde die Marke ruhen ($v=0$), so ließe sich die neue Lösung aus (11) durch das bekannte „Spiegelungs"verfahren gewinnen. Man

1) Faktisch gibt (9) in der Limite die Passagenzahl selbst, da mehrmalige Passage desselben Teilchens während $\Delta t$ von höherer Ordnung unwahrscheinlich wird.

1) Das Charakteristische dieser Singularität besteht darin, daß die Funktion (11) von $x$ an der Stelle $x=0$ zwar für $t=0$ nicht definiert ist, daß jedoch ihr bestimmtes Integral über jede feste, beliebig kleine aber endliche Strecke, welche den Punkt $x=0$ als inneren Punkt enthält, sich für $t=0$ der Grenze $N$ nähert.

spiegelt (11) an der Marke und an der $x$-Achse [im $(\varrho, x)$ Koordinatensystem]:

$$-N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\,e^{-\frac{\alpha(x-2l)^2}{t}} \tag{14}$$

und fügt diese gespiegelte Lösung zu der ursprünglichen hinzu:

$$\varrho_w(x,t) = N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\left(e^{-\frac{\alpha x^2}{t}} - e^{-\frac{\alpha(x-2l)^2}{t}}\right). \tag{15}$$

Ist $v > 0$, so darf man natürlich nicht die gespiegelte Lösung mit der doppelten Geschwindigkeit der Marke fortschwimmen lassen, weil sie dann aufhört, Lösung der Differentialgleichung (12) zu sein. Es genügt aber, den zweiten Bestandteil von (15) im Verhältnis $e^{4\alpha l v}$ zu vergrößern, um der $O$-Stelle die gewünschte Geschwindigkeit $-v$ zu erteilen; wir haben also

$$\left.\begin{aligned}\varrho_w(x,t) = N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\\ \left(e^{-\frac{\alpha x^2}{t}} - e^{4\alpha l v}\,e^{-\frac{\alpha(x-2l)^2}{t}}\right).\end{aligned}\right| \tag{16}$$

Dieser Ausdruck gilt natürlich nur diesseits der Marke, d. i. für $x < l - vt$. Hier genügt er der Gleichung (12), erfüllt die Bedingung (13) und verhält sich für $t = 0$ wie (11). Für $x > l - vt$ hat natürlich $\varrho_w \equiv 0$ zu gelten.

Machen wir noch die Koordinatentransformation rückgängig, indem wir $x$ durch $x - vt$ ersetzen, so erhalten wir schließlich

$$N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\left(e^{-\frac{\alpha(x-vt)^2}{t}} - e^{4\alpha l v}\,e^{-\frac{\alpha(x-vt-2l)^2}{t}}\right)dx \tag{17}$$

für die Zahl der weißen Teilchen zwischen $x$ und $x + dx$.

Indem wir (17) nach $x$ von $-\infty$ bis $l$ integrieren, finden wir die Gesamtzahl der weißen Teilchen zur Zeit $t$:

$$\frac{N}{\sqrt{\pi}}\left]\int_{-\infty}^{(l-vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}} e^{-y^2}\,dy - e^{4\alpha l v}\int_{-\infty}^{-(l+vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}} e^{-y^2}\,dy\right]. \tag{18}$$

Nach (10) erhalten wir daraus durch Differentiation nach $t$ die Wahrscheinlichkeit einer Erstpassagezeit zwischen $t$ und $t + dt$:

$$p(t)\,dt = l\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\,t^{-\frac{3}{2}}\,dt. \tag{19}$$

Obwohl ich den Weg über die partielle Differentialgleichung für vollkommen einwandfrei halte, mag er doch im ersten Augenblick befremden. Wir können aber jetzt nachträglich die Richtigkeit von (19) auf ganz direktem Wege erhärten, indem wir ohne Kenntnis von (19) eine Integralbeziehung ableiten, der $p(t)$ genügen muß.

Im Zeitraum $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ überschreiten $Np(\vartheta)\,d\vartheta$ weiße Teilchen die Marke, d. h. werden zu roten. Von diesen roten Teilchen werden zur Zeit $t$ $(0 \leq \vartheta \leq t)$ alle jene und nur jene diesseits der Marke anzutreffen sein, die in der Zwischenzeit $(t - \vartheta)$ eine Verschiebung zwischen $-\infty$ und 0 erlitten haben. Nach (1) sind das

$$Np(\vartheta)\,d\vartheta\int_{-\infty}^{0}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi(t-\vartheta)}}\cdot e^{-\frac{\alpha[x-v(t-\vartheta)]^2}{t-\vartheta}}\,dx$$

Teilchen. Integrieren wir noch nach $\vartheta$ von 0 bis $t$, so erhalten wir die Gesamtzahl der roten Teilchen, die sich zur Zeit $t$ diesseits der Marke befinden. Ziehen wir diese Zahl von der Gesamtzahl der Teilchen diesseits der Marke, die sich aus (1) leicht berechnen läßt, ab, so gibt das die Zahl der weißen Teilchen. Ihr negativer Differentialquotient nach $t$ muß wieder $= Np(t)$ sein. So gelangt man zu der Integralbeziehung

$$\sqrt{\alpha}\,p(t) = e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\left(l\,t^{-\frac{3}{2}} + v\,t^{-\frac{1}{2}}\right) - v\int_0^t e^{-\alpha v^2(t-\vartheta)}\,\frac{p(\vartheta)\,d\vartheta}{\sqrt{t-\vartheta}}.$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes (19) und Ausführung der Quadratur überzeugt man sich leicht, daß die Beziehung identisch erfüllt wird. Dagegen erfüllen die schon früher als unrichtig erwiesenen Ausdrücke (2) und (3) die Bedingung natürlich nicht.

b) Die wahrscheinlichsten Werte von $\alpha$ und $v$.

Erinnern wir uns nun der eingangs formulierten Aufgabe: es sind bei $n$ Versuchen die Zeiten $t_1, t_2 \ldots t_n$ gemessen worden; welches ist das wahrscheinlichste Wertepaar $(\alpha, v)$? — Nun offenbar jenes, welches, wenn man damit eine sehr große Zahl solcher Versuchssreihen ausführt, relativ am häufigsten das Wertesystem $t_1, t_2 \ldots t_n$ auftreten läßt. Nach (19) ist nun bei gegebenen Werten von $\alpha$ und $v$, die W., daß der erste Zeitwert zwischen $t_1$ und $t_1 + dt_1$ liege:

$$l\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,e^{-\frac{\alpha(l-vt_1)^2}{t_1}}\,t_1^{-\frac{3}{2}}\,dt_1.$$

Analog sind die W. zu bilden, daß $t_2$ zwischen $t_2$ und $t_2 + dt_2$, .... $t_n$ zwischen $t_n$ und $t_n + dt_n$ liege. Diese Ereignisse sind voneinander unabhängig, daher ist die W., daß sie alle zugleich eintreffen, gleich dem Produkt:

$$\left.\begin{aligned}l^n\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{n}{2}}\,e^{-\alpha\sum_{i=1}^{n}\frac{(l-vt_i)^2}{t_i}} \times\\ \left(\prod_{i=1}^{n}t_i\right)^{-\frac{3}{2}}dt_1\,dt_2\ldots dt_n.\end{aligned}\right| \tag{20}$$

Das wahrscheinlichste Wertepaar $(\alpha_w, v_w)$ wird nun jenes sein, welches dieser W. den größten Betrag erteilt. Man findet durch Differenziation

$$v_w = \frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i},\quad \alpha_w = \frac{1}{2l\left(\frac{1}{n}\sum\frac{l}{t_i} - \frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i}\right)};$$

oder wenn man (21)

$$\frac{1}{n}\sum t_i = \bar{t}_i, \quad \frac{1}{n}\sum \frac{l}{t_i} = \bar{v}_i \qquad (22)$$

setzt:

$$v_w = \frac{l}{\bar{t}_i}, \quad \alpha_w = \frac{1}{2l(\bar{v}_i - v_w)}. \qquad (23)$$

Für das wahrscheinlichste „mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat" der Brownschen Bewegung ergibt sich

$$\Lambda_w^2 = \frac{1}{2\alpha_w} = l(\bar{v}_i - v_w). \qquad (24)$$

Die Resultate (21) bis (24) sind nicht befremdend. Sie erweisen den Rechenvorgang, der meines Wissens bisher immer befolgt wurde, als korrekt. Bemerkenswert und erfreulich ist es, daß er strenge korrekt ist, während z. B. Konstantinowsky durch den oben beleuchteten Irrtum dazu veranlaßt wurde, Korrektionen daran anzubringen.

Tatsächlich ergibt auch Formel (19) für die „mittlere Erstpassagezeit bei unendlich vielen Versuchen" genau

$$\bar{t} = \frac{l}{v}.^{1}) \qquad (25)$$

Man kann Formel (19) noch dazu benutzen, um das sogenannte „$\sqrt{t}$-Gesetz" in einer dieser Versuchsanordnung besser angepaßten Form streng zu formulieren, nämlich als „$\sqrt{t}$-Gesetz". Setzt man

$$\bar{t} - t = \triangle t,$$

so ist

$$\overline{\triangle t^2} = \overline{(\bar{t} - t)^2} = \overline{t^2} - (\bar{t})^2.$$

Nun ergibt (19)

$$\overline{t^2} = l\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int_0^t t^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}} dt = \frac{l^2}{v^2} + \frac{l}{2\alpha v^3}.$$

Demnach

$$\frac{\sqrt{\overline{\triangle t^2}}}{\sqrt{l}} = \frac{1}{\sqrt{2\alpha v^3}} = \text{konst.} \qquad (26)$$

In Worten: Der quadratische Mittelwert der Zeitabweichungen ist mit der Wurzel aus der Fallstrecke proportional. Tatsächlich wurde auch das „$\sqrt{t}$-Gesetz" bei Fall- und Steigversuchen stets in dieser Form geprüft, die sich aber aus (1) direkt nicht streng ableiten läßt.

## V. Die theoretische Häufigkeit der „Rückkehr".

Auf noch eine sehr interessante Anwendung der Formel (19) möchte ich nicht unterlassen hinzuweisen, da sie dazu dienen kann, die geltende Theorie der Brownschen Bewegung bei solchen Versuchen einer neuerlichen Prüfung zu unterziehen. Wir können nämlich jetzt die im II. Abschnitt gestreifte Frage nach der Wahrscheinlichkeit einer Rückkehr exakt beantworten. Wir legen uns also jetzt die Frage vor: wie groß ist die W., daß ein Teilchen, welches die Marke einmal um die Strecke $\varepsilon$ überschritten hat, überhaupt noch einmal zur Marke zurückkehre?

Die Frage ist gleichbedeutend mit der anderen: wie groß ist die W., daß ein Teilchen eine in der Entfernung $-\varepsilon$ vom Ausgangspunkt angebrachte Marke irgendeinmal, d. h. in der Zeit zwischen o und $+\infty$ zum erstenmal[1]) überschreite?

Die Formel (19) ist auch hier anwendbar. (Wenn man es vorzieht, kann man sich vorstellen, daß nicht $l$, sondern $v$ das Vorzeichen wechselt.) Man erhält für die gefragte W.

$$\varepsilon\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha(\varepsilon+vt)^2}{t}} t^{-\frac{3}{2}} dt = e^{-4\varepsilon\alpha v} = e^{-\frac{2\varepsilon v}{\Lambda^2}},$$

wenn $\Lambda^2 = \frac{1}{2\alpha}$ wieder das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat.

Die W. sinkt also einfach in geometrischer Progression mit der Entfernung von der Marke. Interessant ist die Größenordnung der Überschreitungen, nach welchen die Rückkehr noch einigermaßen wahrscheinlich ist. Fordern wir etwa

$$e^{-\frac{2\varepsilon v}{\Lambda^2}} = \frac{1}{e},$$

so wird

$$\varepsilon = \frac{\Lambda^2}{2v}.$$

Es betrug z. B. bei einer Beobachtungsreihe Konstantinowskys (l. c. S. 1749) rund: $v = 20 \times 10^{-4}$ cm/sec, $\Lambda^2 = 2 \times 10^{-6}$ cm$^2$/sec. Daraus berechnet sich

$$\varepsilon = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

1) Im Gegensatz zu Konstantinowsky, der aus (3) $\bar{t} = \frac{l}{v} + \frac{1}{4\alpha v^2}$ berechnet. Dies ist die „mittlere Aufenthaltsdauer diesseits der Marke". — Für die „wahrscheinlichste Zeit der Erstpassage" findet man aus (19) annähernd (d. h. bei großem $v$): $\frac{l}{v} - \frac{3}{4\alpha v^2}$; sie wächst aber für $v = 0$ nicht über alle Grenzen, sondern hat den endlichen Wert $\frac{2\alpha l^2}{3}$. — Auch aus (9) kann man ein Zeitmittel berechnen, das „Mittel aus allen Passagezeiten". Es hat den Wert: $\frac{l}{v} + \frac{1}{2\alpha v^2}$. — Wieder einen anderen Wert wird vermutlich die „wahrscheinlichste mittlere Passagezeit" haben, worunter man das wahrscheinlichste Mittel aller Passagezeiten eines Einzelversuches verstehen könnte. Man sieht, der Begriff der mittleren oder wahrscheinlichsten Passagezeit ist ungefähr so vieldeutig wie die mittlere Weglänge in der Gastheorie.

1) Dieser Zusatz ist auch hier wieder notwendig, weil sonst die verschiedenen Fälle nicht reinlich getrennt wären.

Die gesamte Fallstrecke $l$ hatte $61 \cdot 3 \times 10^{-4}$ cm betragen; sie wurde durchschnittlich in 3 Sek. zurückgelegt. Eine Reversion nach Überschreitung der Fallstrecke um 8 Proz. konnte der Beobachtung wohl nicht entgehen und muß nach der Theorie bei den 56 Versuchen dieser Serie unbedingt öfters vorgekommen sein. Ebenso muß es vorgekommen sein, daß Teilchen, nachdem sie an der ersten Marke schon abgestoppt waren und schon ca. 8 Proz. der Fallstrecke zurückgelegt hatten, wieder bis an die erste Marke oder hinter dieselbe zurückkehrten. Es wäre sehr interessant zu wissen, ob diese Folgerung der Theorie qualitativ und quantitativ zutrifft.

## VI. Präzisionsmasse.

Es fragt sich nun noch, in welchem Grade wir hoffen dürfen, mit $(\Lambda_w, v_w)$ bzw. $(\Lambda_w^2, v_w)$ den wahren Werten $(\Lambda, v)$ bzw. $(\Lambda^2, v)$ nahegekommen zu sein. Gegenwärtig ist für die Beurteilung dieser Frage ein Kriterium üblich, dem ich nicht zustimmen kann. Man berechnet beispielsweise bei einer Beobachtungsreihe von 70 Einzelmessungen $\Lambda_w^2$ aus den ersten 20, 30, 40, 50, 60 und schließlich aus allen 70 Erstpassagezeiten[1]). Die Tatsache, daß die Oszillationen der so erhaltenen Zahlenfolge gegen das Ende zu genügend klein werden, wird als Beweis dafür angesehen, daß eine genügende Genauigkeit erreicht ist. Das kann dazu verleiten, aus den Oszillationen der letzten 2 oder 3 Zahlen die Größenordnung des Fehlers zu beurteilen, mit welchem die letzte Zahl wahrscheinlich behaftet ist. Diese Auffassung wäre aber durchaus irrig. Denn der wahrscheinliche Fehler einer Versuchsreihe von 70 Einzelversuchen ist von derselben Größenordnung wie die wahrscheinliche Abweichung zweier Versuchsreihen zu je 70 unabhängigen Einzelmessungen. Zwei Versuchsreihen, deren eine vollständig in der zweiten enthalten ist, ja sogar das Hauptkontingent der Versuche der zweiten Reihe bildet, sind nichts weniger als unabhängig und werden „wahrscheinlich" viel weniger abweichende Resultate liefern.

Ein brauchbares Präzisionsmaß liefern uns die Quadratwurzeln aus den mittleren Fehlerquadraten von $v_w$ und $\Lambda_w^2$ und diese lassen sich verhältnismäßig leicht berechnen. Denn das Differential (20) stellt ja die Wahrscheinlichkeit dar, daß bei einer Versuchsreihe mit bestimmten Werten $\Lambda^2$ und $v$ das Wertesystem der $t_1 \ldots t_n$ und folglich auch die nach (22) bis (24) als Funktionen der $t_1 \ldots t_n$ dargestellten Resultate $\Lambda_w^2$ und $v_w$ in bestimmte infinitesimale Grenzen fallen. Wir brauchen also nur das Differentiale (20) mit den jeweiligen Fehlerquadraten

$$(v_w - v)^2 = \left( \frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i} - v \right)^2 \qquad (27)$$

bzw.

$$(\Lambda_w^2 - \Lambda^2)^2 = \left[ l \left( \frac{1}{n} \sum \frac{l}{t_i} - \frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i} \right) - \frac{1}{2\alpha} \right]^2 \qquad (28)$$

zu multiplizieren und nach $t_1 \ldots t_n$ von 0 bis $\infty$ zu integrieren, um die mittleren Fehlerquadrate zu erhalten[1]).

Die Ausführung der Quadraturen ist ziemlich langwierig und erfolgt, zum mindesten bei (28), am besten gesondert für die 6 Glieder des Quadrates. Man gelangt dann in allen Fällen, entweder direkt oder durch Einführung der Variabeln

$s_1 = t_1$, $s_2 = t_1 + t_2$, $\ldots . s_n = t_1 + t_2 + \ldots + t_n$

zum Ziel[2]). Man findet

$$\left.\begin{aligned} \frac{\sqrt{(v_w - v)^2}}{v} &= \frac{\Lambda}{\sqrt{l v n}} \sqrt{1 + \frac{3\Lambda^2}{l v n}} \\ \frac{\sqrt{(\Lambda_w^2 - \Lambda^2)^2}}{\Lambda^2} &= \frac{\sqrt{2n-1}}{n} \end{aligned}\right\} \qquad (29)$$

Ich wiederhole: die Bedeutung der Zeichen $v_w$ und $\Lambda_w^2$ sind Fallgeschwindigkeit und mittleres sekundliches Verschiebungsquadrat der Brownschen Bewegung, wie sie sich aus einer Reihe von $n$ Versuchen nach den Formeln (22) bis (24) ergeben. $v$ und $\Lambda^2$ sind die wahren Werte dieser Größen. $l$ ist die Fallstrecke.

Natürlich ist es praktisch unmöglich, auf der rechten Seite der ersten Gleichung die wahren Werte $\Lambda$ und $v$ einzusetzen. Zur Fehlereinschätzung genügt es aber, hier die fehlerhaften Werte $\Lambda_w$ und $v_w$ zu verwenden, sowie den von 1 nur wenig verschiedenen Faktor $\sqrt{1 + \frac{3\Lambda^2}{l v n}}$

1) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **123**, 53, 1914; D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1697, 1914; F. Zerner, diese Zeitschr. **16**, 10, 1915.

1) Diese dritte Art von Mittelbildung: über eine (gedachte) unendliche Zahl von Versuchsreihen zu je $n$ Versuchen, ist wohl auseinanderzuhalten von den beiden früheren: Mittel über eine (gedachte) unendliche Zahl von Einzelversuchen, wie in Gleichung (25) und: Mittel über die $n$ Versuche einer bestimmten Reihe wie in Gleichung (22). Daß der Querstrich in drei verschiedenen Bedeutungen verwendet wurde, dürfte wohl kaum zu Verwechselungen führen.

2) Dabei tritt das bestimmte Integral auf

$$\int_0^s \frac{ds'}{(s-s')^{1/2} s'^{1/2}} e^{-\left(\frac{a^2}{s-s'} + \frac{b^2}{s'}\right)} = \frac{(a+b)\sqrt{\pi}}{ab s^{1/2}} e^{-\frac{(a+b)^2}{s}},$$

und andere, die sich daraus leicht ableiten lassen.

fortzulassen. Für den praktischen Gebrauch ergibt sich dadurch die Näherungsformel

$$\frac{\sqrt{(v_w - v)^2}}{v} = \frac{A_w}{\sqrt{l v_w n}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{n^2}\sum\frac{1}{t_i}\cdot\sum t_i\right) - 1}}{\sqrt{n}}. \quad (30)$$

Der relative Fehler des Verschiebungsquadrates hängt, wie vorauszusehen, nur von der Zahl der Versuche ab und ist bei längeren Versuchsreihen nahezu $= \sqrt{\frac{2}{n}}$. Die Formel gibt übrigens auch für $n = 1$ natürlich den richtigen Wert. Denn aus (22) bis (24) ergibt sich in diesem Falle $A_w^2 = 0$, der Fehler beträgt also immer 100 Proz. vom wahren Wert.

An einem willkürlich herausgegriffenen Beispiel möchte ich noch zeigen, daß das von mir oben angefeindete Kriterium wirklich unzureichend ist. Aus einer Reihe von 34 Fallzeiten und 33 Steigzeiten ergab sich[1])

$$A^2_{20,\,30,\,40,\,50,\,60,\,67} = \begin{matrix} 1,047, & 1,363, & 2,135, & 2,034, \\ 2,022, & 2,095 & & \end{matrix} \times 10^{-6}\,\mathrm{cm^2/sec}.$$

Aus dieser Zahlenreihe ist man versucht, zu schließen, daß dem letzten Wert schon eine Genauigkeit von etwa 4 Proz. zukommt. Formel (29²) aber gibt 17,2 Proz. für $n = 67$.

### Zusammenfassung.

Leider muß ich es mir aus Mangel an Hilfsmitteln und Literatur zurzeit versagen, das vorhandene Zahlenmaterial auf Grund der vorgetragenen Theorie einer kritischen Durchsicht zu unterziehen. Nur soviel möchte ich zusammenfassend bemerken:

Bei der Berechnung der Ladungen submikroskopischer Teilchen aus Fall- und Steigversuchen haben nach dem derzeitigen Stande der Theorie der Brownschen Bewegung unbedingt die Formeln (21) bis (24) dieser Abhandlung Anwendung zu finden. Selbst geringfügige Abweichungen davon können insbesondere beim „mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrat" zu recht erheblichen Fehlern führen. Denn bei letzterem handelt es sich um eine Art Fehlerrechnung und die große Empfindlichkeit solcher Rechnungen gegen geringfügige Varianten des Rechenvorganges ist bekannt. — Als Maßstab der erzielten Genauigkeit haben die Formeln (29) bzw. (30) dieser Abhandlung zu gelten und nicht das „Kriterium der kleinen Oszillationen".

**Nachtrag bei der Korrektur:** Herr Konstantinowsky macht mich brieflich auf einen fatalen Irrtum aufmerksam. Ich habe den unrichtigen Ausdruck (3) und die daraus folgende unzutreffende Korrektion (vgl. die auf Gl. (24) folgenden Sätze) fälschlich Herrn Konstantinowsky in die Schuhe geschoben. Tatsächlich hat aber Herr Konstantinowsky die Formel (3) und die ganze Korrektionsrechnung von H. Fletcher[1]) übernommen, den er auch auf S. 1716 und nochmals auf S. 1718 seiner Abhandlung[2]) zitiert. Ich spreche Herrn Konstantinowsky auch an dieser Stelle mein lebhaftes Bedauern über dieses Versehen meinerseits aus.

1) D. Konstantinowsky, l. c. S. 1750.

1) H. Fletcher, Phys. Rev. **33**, 1911, August, Nr. 2, 82.
2) D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1914.

Komárom, Ungarn, Juli 1915. [Aus dem II. physikal. Institut der k. k. Universität Wien.]

(Eingegangen 26. Juli 1915.)

## Über die graphische und mechanische Berechnung chemischer Affinitäten aus thermischen Messungen.

(Eine Bemerkung zu der Notiz der Herren R. Gans und Pereyra Miguez über einen „thermodynamischen Integrator".)

Von W. Drägert.

In Jahrg. **16**, 247, 1915 dieser Zeitschr. brachten die Herren Richard Gans und Adrián Pereyra Miguez die Beschreibung eines thermodynamischen Integraphen, der mechanisch die Kurve der „maximalen Arbeit" aus der Energiekurve zu zeichnen vermag. Mit der Arbeit jetzt bekannt geworden, kann ich nicht umhin, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die genannte Aufgabe in allen Teilen und darüber hinaus durch Angabe eines graphischen Verfahrens von mir bereits im Frühjahr 1914 gelöst worden ist. Sie ist in meiner Dissertation[1]) niedergelegt, deren Drucklegung im Juli und August vorigen Jahres erfolgte. Mein Eintritt ins Heer und meine spätere Beschäftigung in der Rüstungsindustrie einerseits, andererseits die bisher nicht ausgeführte Absicht des Herrn Geheimrat Nernst, mit mir über diesen Gegenstand und einige nach dem angegebenen Verfahren kontrollierte Gleichgewichte zu publizieren, hielten mich von einer zeitschriftlichen Veröffentlichung ab. Nunmehr veranlaßt mich die Arbeit der Herren R. Gans und A. P. Miguez, zum Belege, daß die angezogene Aufgabe bereits 1914 von mir gelöst worden

1) „Thermodynamische Untersuchungen am Kalziumhydroxyd sowie über die graphische und mechanische Berechnung chemischer Affinitäten aus thermischen Messungen", Berlin 1914.

ist, die fraglichen Stellen aus der Dissertation im Auszug wiederzugeben:

„Das Nernstsche Wärmetheorem ist auf Grund der Gleichungen

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

$$A = -T\int_0^T \frac{U}{T^2}\,dT$$

($A$ = freie Energie, chemische Affinität, $T$ = absolute Temperatur, $U$ = Abnahme der Totalenergie, bei chemischen Prozessen Wärmetönung) zur Berechnung zahlreicher chemischer Gleichgewichte verwendet worden, in denen der Verlauf der Energiekurve durch Messungen spezifischer Wärmen bekannt war. Da aber alle diese Berechnungen je nach Art der Darstellung der Molekularwärmen einen gewissen Kurswert besitzen, zudem umständliche Rechnungen erforderlich machen, kann wohl einmal die Frage beleuchtet werden, ob aus den experimentellen Zahlen nicht unabhängig von wechselnden theoretischen Formeln eine exakte Berechnung allein auf Grund der beiden vorstehenden Gleichungen in einfacher Weise geführt werden kann. Eine solche kann natürlich, wenn sie von Formeln unabhängig sein soll, nur graphisch oder mechanisch erfolgen. Es galt sonach, da die Energiekurve durch die gewöhnlichen Verfahren der graphischen Integration oder auch durch mechanisch arbeitende Integraphen gezeichnet werden kann, wenn die Temperaturkurven der spezifischen Wärmen bekannt sind, einen Apparat zu konstruieren, der mechanisch aus der Energiekurve die Kurve der maximalen Arbeit zeichnet. Das Prinzip des entworfenen Apparates gab das der $A$-Kurve zugrunde liegende Differentialgesetz in der Form

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}.$$

Eine einfache Zeichnung zeigt, daß in jedem Punkt der $A$-Kurve die Tangente derselben mit dem Unterschied der beiden Kurven und der Länge der Abszisse (Temperaturachse) ein

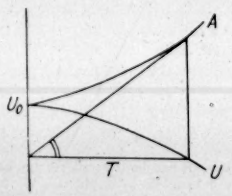


Fig. 1.

rechtwinkliges Dreieck bildet, dessen Hypotenuse die Tangentenrichtung der $A$-Kurve angibt. Sobald man dafür sorgt, diese Beziehung mechanisch zu verwirklichen, derart, daß die Tangente der $A$-Kurve in jedem Augenblick durch $\frac{A-U}{T}$ bestimmt wird, erfolgt eine mechanische Zeichnung der $A$-Kurve, wenn ein Punkt derselben bekannt ist. Als technisches Hilfsmittel, diese Forderung zu erfüllen, bot sich mir die Anwendung der Rolle dar mit ihrer Eigenschaft, ihre Spurebene bei genügendem Druck gegen eine Unterlage stets beizubehalten. Wird ihr in jedem Augenblick ihrer Bewegung die durch $\frac{A-U}{T}$ geforderte Richtung erteilt, so beschreibt sie die $A$-Kurve auf ihrer ebenen Unterlage. Die geforderte stetige Richtungsänderung wird ihr durch ein veränderliches rechtwinkliges Dreieck in folgender Weise gegeben:

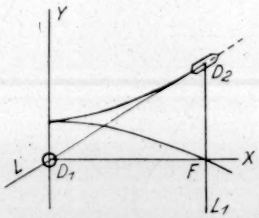


Fig. 2.

Längs einer Schiene $Y$, die der Ordinatenrichtung parallel ist, kann, stets rechtwinklig zu ihr, eine Schiene $X$ gleiten. Eine weitere Schiene $L$, die als Lenker der Integrierrolle fungiert, ist um $O$ drehbar und in ihrer eigenen Richtung, die die der Rollenebene ist, verschiebbar. Die längs $X$ und senkrecht zu $X$ bewegliche Schiene $L_1$ greift um eine in der Vertikalen über dem Berührungspunkt der Rolle liegende Drehachse. Wird die Schiene $X$ in der $Y$-Richtung und die Schiene $L_1$ längs der $X$-Richtung so bewegt, daß ihr Kreuzungspunkt $F$ die $U$-Kurve verfolgt, so beschreibt die Rolle die $A$-Kurve, vorausgesetzt, daß die gleitende Reibung der Rolle auf der Unterlage größer ist als die Reibung in den übrigen genannten Führungen. Das Nernstsche Wärmetheorem findet in der Weise Berücksichtigung, daß die $U$-Kurve, da für $T = 0$ $\lim \frac{dU}{dT} = 0$ ist, parallel der Temperaturachse in den Nullpunkt einmündend zu zeichnen

ist. Vom Punkt $A_0 = U_0$ aus erfolgt die mechanische Zeichnung der $A$-Kurve.

Die angedeuteten Bewegungen können in der verschiedensten Weise technisch realisiert werden. Die beigegebene Figur 3 zeigt eine praktisch brauchbare Form des Apparates.

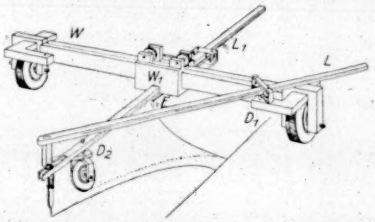


Fig. 3.

Die Bewegung in der $Y$-Richtung wird durch den Wagen $W$ besorgt, der auf zwei Walzen läuft, während der auf dem Hauptwagen $W$ laufende Wagen $W_1$ die Bewegung in der $X$-Richtung ausführt. Der Wagen $W$ wird parallel der Temperaturachse auf dem Kurvenblatt so eingestellt, daß sich im Punkte $A_0 = U_0$ die Punkte $D_1$, $D_2$ und der Berührungspunkt der Rolle genau übereinander befinden; ferner muß dort die Rolle dem Hauptwagen parallel gerichtet werden. Führt man dann $W$ längs der Ordinatenrichtung und $W_1$ längs der Abszissenrichtung so, daß der in $F$ angebrachte Fahrstift die $U$-Kurve beschreibt, so beschreibt die Rolle die $A$-Kurve. Ein Zeichenstift kann dieselbe sichtbar machen unter Verschiebung der Ordinaten um eine wünschenswerte verstellbare Länge. Um im Nullpunkt Fahrstift und Rolle nicht zu behindern, ist der Fahrstift verstellbar und kann dort, wo er stören würde, auf einer seitwärts verschobenen $U$-Kurve geführt werden, wenn man nicht von vornherein eine Abszissenverschiebung der $A$-Kurve in Kauf nehmen will. Um den Apparat für den Fall, daß $A$- und $U$-Kurve sich schneiden, brauchbar zu machen, wird das Führungssystem $D_1$ an das zweite symmetrisch gebaute Ende des Wagens $W$ übergesteckt und der Wagen einfach umgelegt. Im Schnittpunkt ist wieder $\frac{dA}{dT} = 0$, so daß von hier aus die Zeichnung weiter erfolgen kann. Die Führungen erfolgen sämtlich in Rollen, die in Nuten der Leitschienen laufen. Die Vorrichtung bei $D_1$ ist um einen Zapfen in einer Bohrung spielend drehbar. Die gleitende Reibung der Rolle auf der Unterlage muß, wie bemerkt, größer sein, als die Reibungen der Schienen $L$ und $L_1$ in ihren Führungen bzw. Drehachsen, damit beim Führen des Wagens $W_1$ nur die Komponente in der Rollenebene des auf die Rolle ausgeübten Druckes bewegend wirkt. Diese Forderung kann durch genügende Belastung der Rolle stets erfüllt werden.

Das dem Apparat und seiner mechanischen Wirkungsweise zugrunde liegende Differentialgesetz, der zweite Hauptsatz, gestattet natürlich auch in Anlehnung an die üblichen Methoden der graphischen Integration mit genügender Genauigkeit eine graphische Konstruktion der $A$-Kurve aus der $U$-Kurve. Im einfachsten Verfahren," .....
„wird man die Temperaturachse in gleiche Intervalle teilen und, die Tangente von einem Zwischenpunkt des Intervalles bis zum andern zeichnend, die Tangente mit der Kurve identifizieren. Durch sukzessives Weitergehen ist die $A$-Kurve zu zeichnen. Für das erste halbe Intervall vom Nullpunkt an wird ohne weiteres die Tangente der Temperaturachse parallel gezeichnet", — wenn man nicht vorzieht, wie in der eingangs erwähnten Arbeit bemerkt, für tiefe Temperaturen einen Punkt der $A$-Kurve mit der Ordinate $A = A_0 - \frac{U - U_0}{3}$ als Ausgangspunkt der graphischen Integration zu wählen. — „Die Tangentenrichtungen in den übrigen Temperaturintervallen werden den zugehörigen Ordinatenhöhen der $U$-Kurve entnommen". .....
„Kritische Kurvenpartien, wie sie wohl immer die Einmündung der $A$-Kurve in die Ordinatenachse sein werden, werden vorteilhaft beim Apparat und bei der graphischen Methode in vergrößertem Maßstab gesondert gezeichnet. Die gefundene Ordinate liefert in passender Reduktion den Ausgangspunkt der weiteren Konstruktion. Der Entstehung der graphischen Integrationsmethode der $A$-Kurve liegt im übrigen die Annahme eines treppenförmigen Verlaufs der Energiekurve zugrunde.

Beistehende Zeichnung (Fig. 4) zeigt die Ausführung der graphischen Integration für diejenige Energiekurve, welche der Debyeschen Funktion mit dem Argument $\beta\nu = 100$ entspricht. Um von vornherein den maximalen Fehler in die Zeichnung zu bekommen, wurden die Ordinaten ungünstig groß gewählt. Ein Zeichnungsmaßstab mit flacherem Kurvenverlauf wird für die Anwendung beider Methoden zu relativ genaueren Resultaten führen. Die Zeichnung gab

$$U_{100} - A_{100} = 824,$$

die Ausrechnung mit Hilfe der oben zitierten Tabellen[1])

$$U_{100} - A_{100} = 809.$$

Die Differenz beträgt knapp 2 Proz. Sie wird wohl als der größtmögliche Fehler dieser Methode anzusprechen sein, wenn im übrigen die Zeichnung sachgemäß ausgeführt wird[2]).

Es wurde die graphische Auswertung von $A$ auch auf das untersuchte Gleichgewicht angewandt" — gemeint ist damit das in der

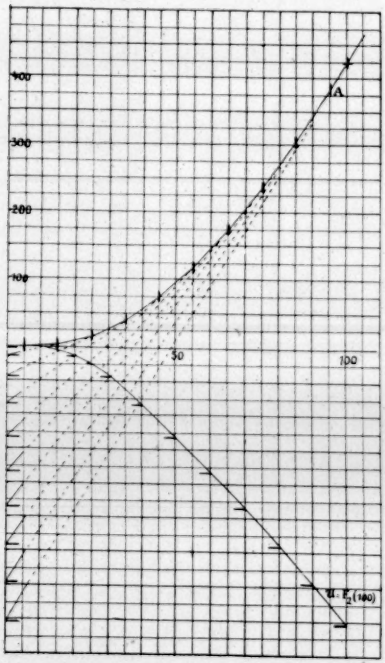


Fig. 4.

Dissertation thermodynamisch behandelte Dissoziationsgleichgewicht

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2, \quad -$$

„Einem großen Kurvenblatt, auf welchem die Molekularwärmen eingetragen waren, wurde $\frac{dU}{dT}$ durch geometrische Addition ihrer Ordinaten entnommen und nach einem gewöhnlichen Verfahren integriert. Aus der $U$-Kurve konnte dann die $A$-Kurve, wie beschrieben, konstruiert werden. Das Gebiet der $U$-Kurve zwischen $0^0$ und $30^0$ abs. wurde, an die Messungen im untersten Gebiet anschließend, proportional $T^4$ ausgezogen. Die Zeichnung gab als Differenz

$$U_{273} - A_{273} = 310 \text{ cal},$$

während aus den Molekularwärmen

$$U_{273} - A_{273} = 300 \text{ cal}$$

berechnet worden war. Die Übereinstimmung ist vollkommen, wenn man beachtet, daß der berechnete Wert aus den Temperaturfunktionen der Molekularwärmen gefunden wurde. Wenn die technische Ausführung des Apparates auf Schwierigkeiten stoßen sollte, wird die graphische Methode für schnelle Berechnungen und zur Kontrolle zahlenmäßig geführter Rechnungen brauchbar bleiben".

Soweit die Arbeit. Ich möchte noch bemerken, daß ich für Herrn Geheimrat Nernst im Juli 1914 nach der graphischen Methode den Schwefelumwandlungspunkt nach den Angaben über die spezifischen Wärmen in „Nernst, Theoretische Chemie, 7. Auflage 1913, S. 736" bestimmt habe. Der gezeichnete Wert stimmte mit dem beobachteten, soweit ich mich entsinnen kann, auf $1^0$ überein. Genaue Angaben kann ich heute nicht mehr machen, da Herr Geheimrat Nernst die Zeichnungsunterlagen für eine Mitteilung an die Berliner Akademie benutzen wollte. Sie werden dann ja an entsprechender Stelle zu finden sein.

Kiel, August 1915.

(Eingegangen 17. August 1915.)

1) Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, 1912. Nernst, Berliner Berichte 1912, S. 1176.

2) Man führt die Zeichnungen natürlich auf dem käuflichen Millimeterpapier aus. Es mußte in der Dissertation nur aus drucktechnischen Gründen von einer Wiedergabe der Millimeterteilung Abstand genommen werden.

## Das Dispersionsgesetz der magnetooptischen Effekte im Ultraroten bei Eisen und Kobalt.

Von W. Voigt.

1. Drude[1]) hat die optischen Eigenschaften der Metalle aus der Annahme abzuleiten versucht, daß in diesen Körpern nicht alle Elektronen quasielastisch an die ponderabeln Atome gebunden seien, sondern zum Teil sich frei zwischen den Atomen bewegten. Die letzteren sog. Leitungselektronen erscheinen dabei derartig für den metallischen Zustand charakteristisch, daß man sich ein „ideales Metall" vor-

1) P. Drude, Optik, S. 386, Leipzig 1912.

stellen kann, in dem die gebundenen oder Polarisations-Elektronen völlig fehlen. Die wirklichen Metalle weichen nach der Erfahrung in ihrem Verhalten von jenem Idealtyp mehr oder weniger ab[1]); sie enthalten demnach gebundene Elektronen, deren jede Art für sich in dem Absorptionsspektrum einen Absorptionsstreifen bedingen würde. Man kann durch Beobachtungen über Metallreflexion bei verschiedenen Farben bekanntlich auf den Verlauf von Brechungs- und Absorptionsindex ($n$ und $\varkappa$) schließen, und es sind speziell in dem hiesigen Institut systematische Beobachtungen zur Erforschung desselben im sichtbaren und im ultravioletten Teil des Spektrums durchgeführt worden. Der gefundene Verlauf hat sich der Regel nach durch Annahme von zwei oder drei Arten gebundener Elektronen neben einer Art freier darstellen lassen[2]); die Darstellung ist aber in allen Fällen wenig sicher, einmal wegen der immerhin begrenzten Ausdehnung des bearbeiteten Spektralbereiches, sodann wegen des weitgehenden Übereinandergreifens der sehr breiten Absorptionsstreifen, welches deren Wirkungen vermischt. Für einige wenige Metalle haben erst Ingersoll[3]), dann (wieder im hiesigen Institut) Försterling und Freedericksz[4]) analoge Beobachtungen in dem ultraroten Gebiete durchgeführt; die letzteren Forscher haben auch diskutiert, inwieweit ihre bis $\lambda = 5\mu$ reichenden Resultate mit den für ideale Metalle geltenden Formeln übereinstimmen, und haben hier einen ziemlich befriedigenden Anschluß an dieselben festgestellt. Sie haben ferner untersucht, ob diese Resultate sich mit den beobachteten elektrischen Leitfähigkeiten in Beziehung setzen ließen, die sich durch dieselben Parameter ausdrücken lassen, welche das optische Verhalten der Metalle bestimmen. Sie kamen zu dem Resultat, daß die aus ihren Beobachtungen berechneten Leitfähigkeiten zwar der Größenordnung nach mit den beobachteten übereinstimmen, daß letztere aber sämtlich beträchtlich (bis zu dem Zehnfachen) größer sind.

Immerhin scheinen diese Ergebnisse zu zeigen, daß in den von den Beobachtern bearbeiteten ultraroten Spektralgebieten die Wirkung der gebundenen Elektronen und ihrer Eigenschwingungen bei manchen Metallen bereits stark zurücktritt, und man kann versuchen, von dieser Tatsache auch in dem Gebiete der Magnetooptik der Metalle Nutzen zu ziehen, wo eine Ableitung von der Erfahrung entsprechenden Dispersionsgesetzen bisher gänzlich fehlt. Die Gewinnung solcher Gesetze für das ultrarote Spektralbereich allein würde für sich ja noch nicht eben weit führen, aber doch einen erwünschten Fortschritt bedeuten. Eine in dieser Richtung liegende Untersuchung soll nachstehend mitgeteilt und dabei zugleich der Weg zur Beseitigung der oben geschilderten Schwierigkeit bzw. der Berechnung der Leitfähigkeiten angedeutet werden.

Magnetooptische Wirkungen sind bisher nur an Metallen von ferromagnetischem Charakter beobachtet worden; dieselben sondern sich in den allein an dünnen durchsichtigen Schichten nachweisbaren Faraday-Effekt (speziell Drehung der Polarisationsebene hindurchgehenden polarisierten Lichtes) und den auch an massiven Spiegeln zu erhaltenden Kerr-Effekt (speziell Drehung der Polarisationsebene reflektierten Lichtes). Es ist bekannt, daß Beobachtungen an dünnen Schichten wegen der Unsicherheit über die Konstitution der letzteren zu allgemeinen theoretischen Folgerungen kaum recht zu verwenden sind. Es bleiben also als Material für unsere Überlegungen zunächst nur die Messungen über den Kerr-Effekt im Ultraroten, die wir Ingersoll verdanken, und die sich teils auf den Fall der normalen Inzidenz bei polarer Magnetisierung[1]), teils auf den beliebiger Inzidenz bei äquatorialer Magnetisierung[2]) (Feld normal zur Einfallsebene) beziehen. Leider reichen die für die Verwertungen wichtigsten Messungen der zweiten Art nicht weiter als bis $\lambda = 2{,}2\mu$, und es ist nach gewissen Anzeichen wahrscheinlich, daß in diesem Bereich die Wirkung der gebundenen Elektronen noch keineswegs völlig zu vernachlässigen ist. Immerhin wird sich zeigen, daß in dem beobachteten Bereich wenigstens bei Eisen und Kobalt der Verlauf dem von der Theorie für ein ideales Metall geforderten schon einigermaßen ähnlich geworden ist.

2. Nach den Vorstellungen von H. A. Lorentz[3]) tragen die Leitungselektronen zu dem Vorgang der dielektrischen Polarisation nichts bei. Infolge hiervon treten in den Bewegungsgleichungen für die Elektronen von der Form

$$m\frac{\partial^2\xi_j}{\partial t^2} + h_j\frac{\partial\xi_j}{\partial t} + k_j\xi_j - e\Big(X + \frac{4\pi}{3}S e\xi_h N_h\Big), \ldots \tag{1}$$

in der Summe $S$ rechts, welche die Wirkung der dielektrischen Polarisation ausdrückt, nur die Polarisationselektronen auf. Die Formeln sind im übrigen auch auf Leitungselektronen

1) Am nächsten ideal verhält sich Quecksilber.
2) W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.
3) L. R. Ingersoll, Astrophys. Journ. **32**, 265, 1910.
4) K. Försterling und V. Freedericksz, Ann. d. Phys. **40**, 201, 1913.

1) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6), **11**, 62, 1906.
2) L. R. Ingersoll, Phys. Rev. **35**, 312, 1912.
3) So z. B. H. A. Lorentz, Versl. Ac. Amst. **11**, 305; Amst. Proc. **5**, 254, 1902.

anwendbar, welche durch Weglassen des Index $j$ (links) charakterisiert werden mögen; nur ist für sie der Parameter $k$ der quasielastischen Kraft gleich Null zu setzen.

Im Falle periodischer Schwingungen von der Frequenz $\nu$ ergibt sich aus (1)

$$p_j \xi_j = e\left(X + \frac{4\pi}{3} S e \xi_k N_k\right), \ldots \quad (2)$$

bei

$$p_j = k_j - m_j \nu^2 + i \nu h_j.$$

Mit den obigen Formeln sind weiter die aus den Maxwell-Hertzschen Gleichungen folgenden Beziehungen zu kombinieren, welche für eine parallel der $X$-Achse schwingende ebene Welle einen komplexen Brechungsindex $n$ liefern, gegeben durch

$$(n^2 - 1) X = 4\pi \Sigma e \xi_k N_k. \quad (3)$$

Hierin ist nun aber die Summe $\Sigma$ über sämtliche Elektronen zu erstrecken, denn der elektrische Konvektionsstrom beruht sowohl auf den Leitungs- als auf den Polarisationselektronen.

Die Elimination der $\xi$ aus den Formeln (2) und (3) liefert leicht

$$n^2 - 1 = \frac{(\mathfrak{P})}{1 - \frac{1}{3}\mathfrak{P}_1}, \quad (4)$$

wobei die Summe

$$(\mathfrak{P}) = 4\pi \Sigma \frac{e^2 N_k}{p_k} \quad (4')$$

über alle Elektronen erstreckt ist, $\mathfrak{P}_1$ aber die gleiche für die Polarisationselektronen allein bezeichnet. Es sei gesetzt

$$(\mathfrak{P}) = \mathfrak{P}_1 + \mathfrak{P}, \quad (5)$$

wo dann $\mathfrak{P}$ auch die Form von (4′) hat, aber sich allein auf die Leitungselektronen bezieht. Bei Einführung der Bezeichnungen

$$4\pi N_k e^2 / m_k = \varrho_k, \quad k_k = m \nu_k^2, \quad h_k = m \nu'_k$$

ist dann

$$\mathfrak{P}_1 = S \frac{\varrho_k}{\nu_k'^2 - \nu^2 + i \nu \nu'_k}, \quad (6)$$

und wenn man nur eine Art von Leitungselektronen annimmt,

$$\mathfrak{P} = -\frac{\varrho}{\nu(\nu - i\nu')}. \quad (7)$$

Kann für die benutzte Frequenz $\nu$ ein Metall als ein „angenähert ideales" betrachtet werden, d. h. tritt bei ihm die Wirkung der Polarisationselektronen zurück, und ist somit $\mathfrak{P}_1$ klein gegen $\mathfrak{P}$, so gilt für dasselbe nach (4)

$$n^2 - 1 = \mathfrak{P} + \mathfrak{P}_1 (1 + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}). \quad (8)$$

Für ein streng ideales Metall ergibt sich wegen $\mathfrak{P}_1 = 0$

$$n^2 - 1 = \mathfrak{P}, \quad (8')$$

oder da nach der Erfahrung in diesen Bereichen $n$ groß neben Eins ist, auch

$$n^2 = \mathfrak{P} = -\frac{\varrho}{\nu(\nu - i\nu')}, \quad (9)$$

d. h., da $n = n(1 - i\varkappa)$,

$$n^2(1 - \varkappa^2) = -\frac{\varrho}{\nu^2 + \nu'^2},$$
$$2n^2\varkappa = \frac{\varrho\nu'}{\nu(\nu^2 + \nu'^2)}. \quad (9)$$

Hieraus würde folgen

$$\varkappa = \frac{\nu}{\nu'} + \sqrt{1 + \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2},$$
$$2n^2 = \frac{\varrho}{\nu\nu'\left(\frac{\nu}{\nu'} + \sqrt{1 + \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2}\right)\left(1 + \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2\right)} \quad (10)$$

Für so lange Wellen, daß $(\nu/\nu')^2$ neben Eins fortbleiben kann, gibt dies

$$\varkappa = 1 + \frac{\nu}{\nu'}, \quad 2n^2 = \frac{\varrho}{\nu\nu'\left(1 + \frac{\nu}{\nu'}\right)}, \quad (11)$$

im Grenzfall, daß sogar $\nu/\nu'$ neben Eins vernachlässigt wird,

$$\varkappa = 1, \quad 2n^2 = \frac{\varrho}{\nu\nu'}. \quad (11')$$

$\varkappa$ konvergiert also gegen Eins, $n$ steigt mit wachsendem $\lambda = 2\pi c/\nu$ parabolisch an.

3. Wie schon oben erwähnt, stimmen die aus den vorstehenden Formeln mit Hilfe der Beobachtungen über $n$ und $\varkappa$ zu berechnenden Zahlen für die elektrischen Leitfähigkeiten $\sigma$ mit den direkt gemessenen Werten nicht überein, finden sich vielmehr zu klein. Zu dem theoretischen Ausdruck für $\sigma$ gelangt man, indem man in (1) außer $k$ auch $\partial^2\xi/\partial t^2 = 0$ setzt, also (da die Wirkung von Polarisationselektronen zurücktreten soll) ausgeht von

$$h \frac{\partial \xi}{\partial t} = eX.$$

Da $eN\partial\xi/\partial t$ die Stromdichte $I$ ist, und da gilt $I = X\sigma$, so folgt dann

$$\sigma = Ne^2/h = \varrho/4\pi\nu', \quad (12)$$

also bei Benutzung von (11′)

$$\sigma = \nu n^2/2\pi. \quad (12')$$

Diese Formel ist es, die durch die Erfahrung nicht bestätigt wird.

Nun ist aber die Vorstellung, auf welcher sie beruht, im Grunde doch eine unnötig und unwahrscheinlich spezielle. Die Annahme nur einer Art von Leitungselektronen, wie sie oben benutzt ist, enthält nämlich nicht nur die Vorstellung einer einzigen Art bewegter Teilchen, sondern auch die weitere, daß diese Teilchen

sämtlich derselben dämpfenden Kraft unterliegen. Obgleich man sich nun von dem Zustandekommen dieser Kraft gegenwärtig kaum eine rechte Vorstellung zu bilden vermag, so ist es doch gewiß eine sehr spezielle Annahme, dieselbe für Elektronen, die zeitweilig einem ponderabeln Atom sehr nahe sind, ebenso groß anzunehmen, wie für solche, die sich zeitweilig von allen Atomen merklich entfernt befinden. Beschränkt man sich auf die einfachste Annahme, daß die Leitungselektronen in zwei Gruppen zerfallen, deren eine einer größeren, deren andere nur einer fast unmerklichen Dämpfung unterliegt, so läßt dieselbe den oben signalisierten Widerspruch sofort verschwinden.

Charakterisiert man die Elektronen mit der kleinen Dämpfung durch den Index o, dann tritt jetzt an Stelle von (9) die Formel

$$n^2 = -\frac{\varrho}{\nu(\nu - i\nu')} - \frac{\varrho}{\nu(\nu - i\nu'_0)}, \qquad (13)$$

welche liefert

$$n^2(1-\varkappa^2) = -\frac{\varrho}{\nu^2+\nu'^2} - \frac{\varrho_0}{\nu^2+\nu'^2_0},$$
$$2n^2\varkappa = \frac{\varrho\nu'}{\nu(\nu^2+\nu'^2)} + \frac{\varrho_0\nu'_0}{\nu(\nu^2+\nu'^2_0)}. \qquad (13')$$

Berechnet man unter derselben Annahme die Leitfähigkeit $\sigma$, so erhält man

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\varrho}{\nu'} + \frac{\varrho_0}{\nu'_0}\right). \qquad (14)$$

Da die Anzahl der Parameter jetzt vier ist, statt früher zwei, dieselben auch in (13) und (14) in verschiedenen Kombinationen auftreten, so ist von vornherein wahrscheinlich, daß ein Widerspruch der oben signalisierten Art jetzt im allgemeinen nicht mehr auftreten wird. Man kann dies leicht durch Verfolgung einer speziellen Verfügung deutlicher machen.

Es möge $\nu^2$ klein neben $\nu'^2$, groß neben $\nu'^2_0$ sein, dann folgt aus (13')

$$n^2(1-\varkappa^2) = -\frac{\varrho}{\nu'^2} - \frac{\varrho_0}{\nu^2},$$
$$2n^2\varkappa = \frac{\varrho}{\nu\nu'} + \frac{\varrho_0\nu'_0}{\nu^3}. \qquad (15)$$

Sind $\varrho$ und $\varrho_0$ kommensurabel (obwohl etwa $\varrho_0 < \varrho$), so ergibt dies wegen der Annahme $\nu'^2_0 \ll\ll \nu^2 \ll\ll \nu'^2$

$$n^2(1-\varkappa^2) = -\frac{\varrho_0}{\nu^2}, \quad 2n^2\varkappa = \frac{\varrho}{\nu\nu'}, \qquad (15')$$

also

$$\varkappa = \frac{\varrho_0\nu'}{\varrho\nu} + \sqrt{\left(\frac{\varrho_0\nu'}{\varrho\nu}\right)^2 - 1}, \qquad (16)$$

wofür die Annäherung

$$\varkappa = \frac{2\varrho_0\nu'}{\varrho\nu} \qquad (16')$$

geschrieben werden mag; sie liefert dann

$$n^2 = \frac{\varrho^2}{4\varrho_0\nu'^2}. \qquad (17)$$

Diese Annäherung ergibt aus (14)

$$\sigma = \frac{\varrho}{4\pi\nu'_0} = \frac{n^2\varrho_0\nu'^2}{\pi\varrho\nu'_0}. \qquad (17')$$

Diese Beziehung stellt offenbar keinen Widerspruch mit der Beobachtung dar, kann nämlich sehr wohl einen größeren Wert $\sigma$ liefern, als Formel (13') .

Immerhin wird es möglich sein, daß bei Frequenzen $\nu$, die näher an $\nu'$ als an $\nu'_0$ liegen, die aus der Annahme nur einer Art von Leitungselektronen folgenden Formeln (11) oder sogar (11') der Erfahrung leidlich entsprechen, wie das Försterling und Freedericksz für die von ihnen untersuchten Metalle bei $1\mu < \lambda < 5\mu$ gefunden haben. Wir wollen weiterhin, wo es sich um die Verwertung von Beobachtungen über ein verwandtes Spektralbereich handelt, die obendrein keine beträchtliche Genauigkeit besitzen, gleichfalls jene einfachste Annahme zugrunde legen.

4. Nachdem die Theorie der Zeeman-Effekte weitgehend durch Einführung einer direkten Einwirkung des Magnetfeldes auf die Elektronen nach dem von Lorentz gegebenen Gesetz (oder einer Erweiterung desselben) hat gewonnen werden können, wird man jedenfalls versuchen, auch die magnetooptischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle auf Grund derselben Annahmen zu entwickeln. Und gerade für die Leitungselektronen, bei denen man an komplizierende Koppelungswirkungen kaum denken kann, erscheint die Anwendung der einfachsten Lorentzschen Vorstellungen naturgemäß. Allerdings hat Drude[1]), um die beobachtete Proportionalität des Faraday-Effektes mit dem magnetischen Moment bei jenen Körpern zu erklären, eine andere Annahme verfolgt (von ihm als „Theorie der Molekularströme" bezeichnet), aber einmal scheint diese Annahme an sich nicht besonders gut begründet, sodann aber will und kann sie die Vorstellung der Beteiligung der Leitungselektronen offenbar nicht beseitigen und ersetzen, sondern sie nur ergänzen. Wenn also, wie sich zeigen wird, die Beobachtungen den Schluß nahe legen, daß im Ultraroten die Leitungselektronen den überwiegenden Teil der magnetooptischen Erscheinungen bedingen, so braucht auf die Drudesche Hypothese für die Theorie jenes Spektralgebietes hier gar nicht eingegangen zu werden.

Die Lorentzsche Hypothese kommt im Effekt darauf hinaus, daß aus dem Ausdruck (8) für den

1) So z. B. P. Drude, Optik, S. 407, Leipzig 1912.

komplexen Brechungsindex $n$ außerhalb des Magnetfeldes die Werte $n_\pm$ für die beiden $\pm$ rotierenden Wellen, welche sich parallel dem Magnetfeld fortpflanzen, dadurch gewonnen werden, daß man zu dem in den Nennern von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{P}_1$ auftretenden $\nu^2$ ein Glied von der Form $+\nu s_h$ fügt, wobei

$$s_h = eH_h/mc \tag{18}$$

ist, und $H_h$ die Feldstärke bedeutet, welche auf ein Elektron von der Gattung $h$ wirkt. Bei den ferromagnetischen Metallen muß dabei nach der Erfahrung $H_h$ von dem äußeren Feld $H_a$ verschieden sein, insbesondere nicht mit ihm, sondern mit dem magnetischen Moment oder der Magnetisierung proportional zunehmen. Es ist hierauf unten zurückzukommen.

Nach dem Gesagten entsteht im Felde aus $\mathfrak{P}_1$ ein $\mathfrak{P}'_1$, in ausreichender Annäherung gegeben durch

$$\mathfrak{P}'_1 = \mathfrak{P}_1(1 \mp \mathfrak{Q}_1) =$$

$$= S\frac{\varrho_h}{\nu_h^2 - \nu^2 + i\nu\nu'_h}\left(1 + \frac{\nu s_h}{\nu_h^2 - \nu^2 + i\nu\nu'_h}\right), \tag{19}$$

ebenso aus $\mathfrak{P}$ ein $\mathfrak{P}'$, gegeben durch

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}(1 \mp \mathfrak{Q}) = \frac{-\varrho}{\nu(\nu - i\nu')}\left(1 + \frac{-s}{\nu - i\nu'}\right), \tag{20}$$

dabei sind $\mathfrak{Q}_1$ und $\mathfrak{Q}$ neue Bezeichnungen.

Beschränkt man sich auf die in der Feldwirkung linearen Glieder, so ergibt sich aus (4) bei $(\mathfrak{P}) = \mathfrak{P}_1 + \mathfrak{P}$

$$n^2_\pm - 1 = \mathfrak{P}(1 \mp \mathfrak{Q}) + \mathfrak{P}_1(1 \mp \mathfrak{Q}_1) + \\ + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}\mathfrak{P}_1(1 \mp \mathfrak{Q} \mp \mathfrak{Q}_1). \tag{21}$$

Läßt man wieder links Eins neben $n^2$ fort und setzt in das erste Glied rechts den Wert $\mathfrak{P}$ aus (8) ein, so ergibt sich

$$n^2_\pm = n^2\left[(1 \mp \mathfrak{Q}) \pm \frac{\mathfrak{P}_1}{n^2}(\mathfrak{Q} - \mathfrak{Q}_1(1 + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}))\right], \tag{22}$$

was wir mit

$$n^2 = \mathfrak{P} + \mathfrak{P}_1(1 + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}) \tag{23}$$

kombinieren.

In diesen beiden Formeln repräsentiert das in $\mathfrak{P}_1$ multiplizierte Glied rechts die Abweichung vom idealen Zustand. Es ist wesentlich für das Folgende, zu zeigen, daß der Einfluß dieser Abweichung in der ersten Formel geringer ist, als in der zweiten. Da die betrachtete Frequenz in der Lichtwelle klein gegen alle Eigenfrequenzen $\nu_j$ gedacht ist, so ist nicht nur $\mathfrak{P}_1$ klein gegen $\mathfrak{P}$, sondern auch $\mathfrak{Q}_1$ klein gegen $\mathfrak{Q}$. Ferner hat nach (23) $\mathfrak{P}$ dieselbe Größenordnung, wie $n^2$, d. h., $\mathfrak{P}$ ist eine relativ beträchtliche Zahl (z. B. 30), während $\mathfrak{Q}_1(1 + \frac{1}{3}\mathfrak{P})$ als von der Ordnung von $\mathfrak{Q}$ gelten kann. Bezeichnet also $\sim$ die Gleichheit der Größenordnung, so kann man aus (22) und (23) folgern

$$(n^2_+ - n^2(1 + \mathfrak{Q}))\, n^2 \sim \pm\mathfrak{Q}\mathfrak{P}_1/n^2, (n^2 - \mathfrak{P})\mathfrak{P} \sim \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}_1,$$

und da $n^2$ beträchtlich größer ist als 3, so ist der Einfluß der Eigenschwingungen auf die erste Funktion links geringer als auf die zweite.

Diese Überlegungen sind deswegen nicht unwichtig, weil sie erkennen lassen, daß in einem Spektralgebiet, wo $n^2$ noch nicht besonders genau durch $\mathfrak{P}$ allein dargestellt wird, $n^2_+$ bereits ziemlich befriedigend mit dem Ausdruck $n^2(1 + \mathfrak{Q})$ übereinstimmen kann, und daß in solchen Bereichen also Folgerungen aus der letzteren Tatsache gezogen werden dürfen.

5. Ich habe seinerzeit der Theorie der Kerr-Effekte die Beziehung

$$n^2_+ = n^2(1 + (Q))$$

zugrunde gelegt[1]), in der die Bestimmung von $(Q)$ als Funktion von $\nu$ zwar angedeutet, aber da damals entsprechende Beobachtungen nicht vorlagen, nicht ausgeführt worden war. Im Vorstehenden ist nun gezeigt, daß für ein Metall und für eine Frequenz $\nu$, welche zusammen eine genügende Annäherung an den Idealzustand geben, $(Q)$ durch den oben mit $\mathfrak{Q}$ bezeichneten Wert gegeben wird, somit geschrieben werden kann

$$n^2_+ = n^2(1 + \mathfrak{Q}), \quad \mathfrak{Q} = \frac{-s}{\nu - i\nu'}. \tag{24}$$

Setzt man, wie ich früher für $(Q)$ getan habe,

$$\mathfrak{Q} = Qe^{-iq}, \tag{25}$$

dann ergibt sich

$$Q = \frac{s}{\sqrt{\nu^2 + \nu'^2}}, \operatorname{tg} q = -\frac{\nu'}{\nu}. \tag{25'}$$

Für ein Metall und eine Frequenz, welche die Anwendung der Beziehung (24) gestatten, müßte sonach mit abnehmendem $\nu$ sich $Q$ einer Konstante nähern, während $q$ dem Wert $-90^0$ zustrebt. Es ist nun die Frage, inwieweit die ferromagnetischen Metalle in dem von Ingersoll bearbeiteten Bereich wirklich ein solches Verhalten zeigen.

Snow[2]) hat aus den Ingersollschen Beobachtungen für Stahl und Nickel den Verlauf von $Q$ und $q$ abgeleitet. Ich stelle hier zunächst die von ihm erhaltenen Zahlen für Stahl mit den anderweit[3]) von Ingersoll mitgeteilten Messungen über $n$ und $\varkappa$ zusammen.

---

1) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 296, Leipzig 1908. Dort ist $Q$ für $(Q)$ geschrieben.

2) Ch. Snow, Phys. Rev. (2) **2**, 29, 1913.

3) L. R. Ingersoll, Astrophys. Journ. **32**, 265, 1910.

Stahl.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | 0,59 | 0,73 | 0,91 | 1,21 | 1,65 | 2,10 $\mu$ |
| $n =$ | 2,5 | 2,8 | 3,1 | 3,4 | 3,8 | 4,1 |
| $\varkappa =$ | 1,4 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 1,7 |
| $Q =$ | 0,032 | 0,041 | 0,056 | 0,055 | 0,061 | 0,060 |
| $q =$ | $+ 2{,}5^0$ | $-15{,}0^0$ | $-27{,}0^0$ | $-40{,}7$ | $-56{,}5^0$ | $-72{,}0^0$. |

Diese Tabelle zeigt, daß bei Stahl $Q$ und $q$ sich recht nahe dem durch (25) charakterisierten Verlauf bei einem idealen Metall anschließen. $n$ und $\varkappa$ tun dies in viel geringerem Grade; ersteres steigt zwar etwa so an, $\varkappa$ liegt etwas oberhalb Eins, wie (11) verlangt, aber $\varkappa$ zeigt noch keine Tendenz, der Eins zuzustreben. Trotzdem können wir nach dem S. 302 Bemerkten aus dem Verhalten von $Q$ und $q$ gewisse qualitative Schlüsse ziehen.

Die analoge Zusammenstellung für Nickel lautet folgendermaßen.

Nickel.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | 0,59 | 0,74 | 1,24 | 2,12 $\mu$ |
| $n =$ | 1,19 | 2,2 | 2,9 | 3,8 |
| $\varkappa =$ | 1,86 | 2,0 | 2,1 | 2,3 |
| $Q =$ | 0,0081 | 0,0120 | 0,0167 | 0,0320 |
| $q =$ | $-28{,}0^0$ | $-52{,}7^0$ | $-109^0$ | $-175^0$. |

Nickel verhält sich hiernach bezüglich des Verlaufes von $Q$ und $q$ in auffallender Weise von Stahl und von einem idealen Metall abweichend; sein Verhalten wird also in dem beobachteten Bereich noch wesentlich durch gebundene Elektronen bedingt. Hiermit stimmt überein, daß auch die von Ingersoll[1]) durchgeführten Beobachtungen über den Kerr-Effekt bei normalem Einfall auf einen normal magnetisierten Spiegel bei Nickel einen ganz andern Verlauf aufweisen, als für Stahl.

Die Ingersollschen Beobachtungen über den äquatorialen Effekt an Kobalt hat Snow nicht der Berechnung unterzogen — vielleicht weil sie weniger genau zu sein schienen. Ich habe die Berechnung für die drei größten benutzten Wellenlängen durchgeführt[2]) und bin zu den nachstehenden Zahlen gekommen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | 1,25 | 1,75 | 2,15 $\mu$ |
| $n =$ | 4,50 | 5,53 | 5,65 |
| $\varkappa =$ | 1,40 | 1,23 | 1,25 |
| $Q =$ | 0,046 | 0,043 | 0,044 |
| $q =$ | $-57^0$ | $-69^0$ | $-73^0$ |

Wenn auch diese Werte wenig genau sein mögen, so ist die Annäherung an den Verlauf für ein ideales Metall durch sie doch unzweifelhaft ausgedrückt. Es tritt also wie bei Stahl, so auch bei Kobalt in der Umgebung von $\lambda = 2{,}1\ \mu\mu$ die Wirkung der gebundenen Elektronen beträchtlich hinter diejenige der freien zurück.

6. Nachdem dies erwiesen ist, kann man aus den für Stahl und Kobalt erhaltenen Zahlwerten von $Q$ und $q$ einige interessante Folgerungen ziehen. Der Ausdruck (24) für $\mathfrak{L} = Qe^{-iq}$ ist abgeleitet aus der Annahme, daß die magnetischen Effekte bei einem idealen Metall einfach auf der Einwirkung der Lorentz-Kraft auf die Leitungselektronen beruhten. Nachdem $Q$ und $q$ bestimmt sind, kann man aus ihnen nach (25) einerseits den Dämpfungsparameter $\nu'$ für die freien Elektronen berechnen, andererseits die Feldstärke $H$, der sie im Innern des ferromagnetischen Metalls unterliegen. Allerdings ist in bezug darauf gemäß S. 301 daran zu erinnern, daß die Formeln (24) unter der jedenfalls zu speziellen Annahme nur einer Gattung freier Elektronen abgeleitet worden sind. In Wahrheit werden die Verhältnisse komplizierter liegen, und die Berechnung kann nicht mehr liefern, als die Größenordnung mittlerer Werte für $H$ und $\nu'$.

Die maßgebenden Formeln (18) und (25) ergeben

$$\operatorname{tg} q = -\frac{\nu'}{\nu},\quad Q = \frac{s}{\nu}\cos q,\quad s = -\frac{e}{mc}H. \tag{26}$$

Hierin ist $e/mc = 1{,}77 \cdot 10^7$; für $\nu$ ergibt sich, zu $\lambda = 2{,}10\ \mu$ gehörig, der Wert $\nu = 9 \cdot 10^{14}$. Für $q$ kann bei Stahl und Kobalt $-72^0$ angenommen werden, daraus würde dann für beide Metalle übereinstimmend $\nu'$ rund $= 27 \cdot 10^{14}$ folgen. Das ist eine relativ sehr starke Dämpfung, die, an einem gebundenen Elektron von mittlerer Eigenfrequenz wirkend, einen ungemein breiten Absorptionsstreifen im Spektrum hervorrufen würde. Bei den $D$-Linien des $Na$-Spektrums geben die neuesten Bestimmungen Werte $\nu'$ von der Größenordnung $10^{10}$.

In die Formeln (10) bzw. (11) eingesetzt würde $\nu/\nu' = 1/3$ für $\varkappa$ etwa 1,38 liefern. Die direkten Beobachtungen an Stahl und Kobalt haben nach den obigen Tabellen die Werte 1,7 und 1,25 gegeben. Nach dem, was auf S. 302 über die Genauigkeit gesagt ist, mit der $n$, also $n$ und $\varkappa$, durch die Annahme des idealen Zustandes und die Heranziehung nur einer Art von Leitungselektronen dargestellt

1) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6) **11**, 41, 1906.
2) W. Voigt, Versl. Ac. Amst. **24**, 149, 1915.

wird, ist hierin ein Bedenken erregender Widerspruch nicht zu finden.

$Q$ hat sich aus den Beobachtungen positiv gefunden, und dies ergibt nach (25') oder (26) das gleiche Vorzeichen für $-eH$. Da für Leitungselektronen die Beziehung $e < 0$ durchaus unbestritten ist (während manche Autoren für das Vorkommen auch positiver Polarisationselektronen eintreten), so ergibt sich $H > 0$, d. h. das innere Magnetfeld dem äußeren gleich gerichtet.

Benutzt man für Stahl den Wert $Q = 0{,}060$, für Kobalt 0,045, so ergibt sich für $H$ im ersten Falle rund $10^7$, im zweiten also $0{,}75 \cdot 10^7$. Die äußeren Magnetfelder, mit denen Ingersoll operierte, waren bzw. $2{,}5 \cdot 10^4$ und $1{,}4 \cdot 10^4$.

7. Die Verfolgung der Annahme einer direkten Wirkung einer Lorentz-Kraft auf die Leitungselektronen führt also auf die Vorstellung, daß die Leitungselektronen innerhalb eines dem äußeren Felde ausgesetzten ferromagnetischen Metalls im Mittel Feldstärken unterliegen, welche die äußeren um das 400- bis 500fache übertreffen. So wenig man auch den einzelnen Zahlenwerten Gewicht beilegen mag, so scheint doch nach dem Gange der obigen Entwicklung etwas Ähnliches in der Wirklichkeit notwendig stattfinden zu müssen. Die Tatsache der enormen inneren Felder ist mit einer Theorie der Magnetisierung, welche das Metall als Kontinuum behandelt, ganz unvereinbar; ein magnetisiertes Kontinuum würde für innere Punkte umgekehrt eine Schirmwirkung gegen das äußere Feld herstellen. Die starken inneren Felder weisen also auf eine molekulare Struktur hin, genauer auf die geläufige Vorstellung, daß in den ferromagnetischen Metallen äußerst starke Elementarmagnete existieren, die im unerregten Zustande ungeordnet sind und sich durch das äußere Feld einander mehr oder weniger parallel richten. Die Erfahrung über die magnetooptischen Effekte würde dabei verlangen, daß die infolge der teilweisen Gleichrichtung entstehenden inneren Magnetfelder Gesamtkomponenten nach der Richtung des äußeren Feldes haben, die im Mittel dem herrschenden magnetischen Moment proportional sind. Dies ist in der Tat sehr wohl vorstellbar.

Man übersieht leicht, daß Elektronensysteme von der Art des unlängst durch Debye[1]) mit so großem Erfolge bearbeiteten Modelles für das Wasserstoffmolekül Magnetfelder liefern, die in molekularen Distanzen jene oben berechneten Größenordnungen in der Tat erreichen können. Als Beispiel sei ein System betrachtet, bei dem sechs positive Elementarladungen zu je drei an zwei schwere Massen $m_1$ und $m_2$ gebunden sind, und ein Ring von sechs negativen (Elektronen) die Verbindungslinie als Achse umkreist, derart, daß ein jedes Elektron ein „Energiequantum" besitzt. Das von diesem System ausgesandte Magnetfeld besitzt im Mittelpunkt des Ringes den Wert von rund $5 \cdot 10^7$, auf der Achse in einem Abstand vom Mittelpunkt gleich dem Ring durchmessen den Wert von rund $0{,}6 \cdot 10^7$. Das sind die obigen Größenordnungen.

Andere Beziehungen verknüpfen das erhaltene Resultat mit der P. Weißschen Theorie des Ferromagnetismus, die, wie bekannt, eine Ausgestaltung der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus durch Einführung der Annahme starker innerhalb der Magnetika herrschenden Felder darstellt[1]). Weiß operiert mit dem Wert $H_m$ dieses Feldes an der Stelle eines Moleküls der ferromagnetischen Substanz und setzt dasselbe direkt der Intensität der Magnetisierung proportional, was genau der oben eingeführten Vorstellung entspricht. Er schreibt

$$H_m = NJ, \tag{27}$$

wobei $J$ die Stärke der Magnetisierung oder des magnetischen Moments bezeichnet, $N$ die Proportionalitätskonstante ist. Ist der Faktor $N$ bekannt, so kann man mit Hilfe dieser Formel aus dem gegebenen Moment $J$ die Stärke des ihm entsprechenden Feldes berechnen.

Zur Bestimmung von $N$ benutzt Weiß die sogenannte Curiesche (absolute) Temperatur $\Theta$, bei welcher der Ferromagnetismus verschwindet, und die Curiesche Konstante $C$, welche den Körper charakterisiert, wenn er durch Überschreiten der Temperatur $\Theta$ paramagnetisch geworden ist. Er gibt die Beziehung

$$\Theta = CND \tag{28}$$

und bestimmt $C$ durch den Ausdruck

$$J' = \frac{CDH_a'}{T' - \Theta} \tag{29}$$

für das magnetische Moment $J'$ der paramagnetisch gewordenen Substanz von der Dichte $D$ bei dem äußeren Feld $H_a'$ und der Temperatur $T'$.

Für Eisen ist $\Theta = 1026^0$, $C = 0{,}0395$, $D = 7.8$ also $N = 3350$
„ Kobalt $= 1370^0$, $C = 0{,}0192$, $D = 8.7$ also $N = 8100$.

Ingersoll schätzt die bei seinen oben benutzten Beobachtungen erreichte Magnetisierung $J$ bei Stahl auf etwa 1500, bei Kobalt auf etwa 1000; hieraus würde sich für $H_m$ bzw. $0{,}5 \cdot 10^7$ und

1) P. Debye, Münchn. Sitzungsber. 1915, S. 1.

1) S. z. B. P. Weiß, diese Zeitschr. **12**, 935, 1911. Zu dieser Vergleichung erhielt ich die Anregung von Herrn Born.

$0{,}8 \cdot 10^7$ ergeben. Natürlich sind diese Zahlen ganz rohe, aber die Größenordnung kann als sicher gelten, und sie stimmt wiederum mit den oben aus magnetooptischen Bestimmungen gefolgerten überein. Soweit man der Weißschen Theorie Vertrauen schenkt, wird man in dieser Übereinstimmung auch eine Bestätigung der im Vorstehenden entwickelten Schlüsse sehen müssen.

8. Betrachtet man die dauernde Existenz der hohen magnetischen Felder innerhalb der ferromagnetischen Metalle als festgestellt, so hat die Theorie der gewöhnlichen, wie auch der Magneto-Optik mit denselben zu rechnen. Es wären demgemäß für die Leitungselektronen bei beiden Problemen Gleichungen von der Form

$$\left.\begin{aligned} m\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} + h\frac{\partial\xi}{\partial t} + r_z\frac{\partial\eta}{\partial t} - r_y\frac{\partial\zeta}{\partial t} &= \\ = e\left(X + \frac{4\pi}{3}Se\xi_h N_h\right),\ \ldots & \end{aligned}\right| \quad (30)$$

als Ausgangspunkt zu wählen, wobei $r_x$, $r_y$, $r_z$ die Komponenten des Vektors $r = -eH/c$ sind, und es wären unendlich viele Arten von Leitungselektronen vorhanden zu denken, für welche je der Vektor $r$ eine andere Lage, vielleicht auch eine andere Größe hätte, da die oben bestimmten Werte des inneren Feldes nur Mittelwerte sein können. Im unmagnetischen Zustand wären die $r$ regellos, im magnetischen überwiegend nach einer Richtung orientiert zu denken; im Sättigungszustand wären alle $r$ einander parallel anzunehmen. Wir wollen weiterhin der Einfachheit halber nur einen Zahlwert $r$ voraussetzen.

Beschränken wir uns auf den Fall eines idealen Metalles und setzen wieder periodische Schwingungen mit der Frequenz $\nu$ voraus, so können wir (30) schreiben

$$\left.\begin{aligned} p_0\xi + i(r_z\eta - r_y\zeta) = \frac{e}{\nu}X,\ \ldots \\ \text{wobei } p_0 = ih - m\nu. \end{aligned}\right| \quad (31)$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} \nu\xi p_0(p_0^2 - r^2) = e[X(p_0^2 - r_x^2) - \\ - Y(ip_0 r_z + r_x r_y) + Z(ip_0 r_y - r_x r_z)], \end{aligned} \quad (32)$$

usf., also auch

$$\left.\begin{aligned} \Sigma e\xi = \frac{e^2}{\nu p_0(p_0^2 - r^2)}[X\Sigma(p_0^2 - r_x^2) - \\ - Y\Sigma(ip_0 r_z + r_x r_y) + Z\Sigma(ip_0 r_y - r_x r_z)] \end{aligned}\right| \quad (33)$$

usf. Dabei sind die Summen $\Sigma$ über alle Leitungselektronen, also über alle Richtungen $r$ zu erstrecken.

Im unmagnetischen Zustand ist

$$\Sigma r_x^2 = \Sigma r_y^2 = \Sigma r_z^2 = \tfrac{1}{3}\Sigma r^2 = \tfrac{1}{3}Nr^2; \quad (34)$$

sämtliche andere Summen verschwinden. Hier gilt also

$$\Sigma e\xi = \frac{Ne(p_0^2 - \frac{1}{3}r^2)}{\nu p_0(p_0^2 - r^2)},\ \ldots \quad (35)$$

und somit

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 = \frac{4\pi Ne^2(p_0^2 - \frac{1}{3}r^2)}{\nu p_0(p_0^2 - r^2)} = \\ = \frac{4\pi Ne^2}{3\nu}\left(\frac{1}{p_0} + \frac{1}{p_0 + r} + \frac{1}{p_0 - r}\right). \end{aligned}\right| \quad (36)$$

Von diesen Gliedern drückt das zweite einen Absorptionsstreifen aus, der auf einer durch das innere Feld bewirkten Eigenfrequenz $\nu_0$ beruht, und dessen Lage durch $m\nu_0 = r = -eH/c$ bestimmt ist. Benutzt man die oben abgeleitete Größenordnung $10^7$ des inneren Feldes, so ergibt sich $\nu_0 = 1{,}8 \cdot 10^{14}$, also gleich $1/5$ der Frequenz $\nu$, auf die sich die äußersten Beobachtungen Ingersolls beziehen. Die $\nu_0$ entsprechende Wellenlänge $\lambda_0$ würde somit 10 $\mu$ sein. Innerhalb der oben benutzten Genauigkeitsgrenze kann man aber hiernach $r^2$ neben $p_0^2$ vernachlässigen und kommt auf diese Weise zu den alten Formeln zurück.

Wirkt ein äußeres Magnetfeld parallel der $Z$-Achse, so ordnen sich die Vektoren $r$ rings um diese Richtung gleichförmig, d. h. $\Sigma r_x$, $\Sigma r_y$, $\Sigma r_x r_y$, $\Sigma r_x r_z$, $\Sigma r_y r_z$ verschwinden. Gleichzeitig werden $\Sigma r_x^2 = \Sigma r_y^2$ kleiner, wird $\Sigma r_z^2$ größer als $\frac{1}{3}\Sigma r^2$. Hier gilt dann bei erneuter Vernachlässigung von $r^2$ neben $p_0^2$

$$\left.\begin{aligned} \Sigma e\xi = \frac{Ne^2}{\nu p_0^2}(Xp_0 - Yi\bar{r}_z), \\ \Sigma e\eta = \frac{Ne^2}{\nu p_0^2}(Yp_0 + Xi\bar{r}_z), \end{aligned}\right| \quad (37)$$

wobei $\bar{r}_z$ den Mittelwert von $r_z$ für alle Elektronen bezeichnet; diese Formeln ergeben

$$n_{\pm}^2 - 1 = \frac{4\pi Ne^2}{\nu(p \mp \bar{r}_z)}, \quad (38)$$

leiten also zu den in § 4 für ein ideales Metall entwickelten hin. Im Falle der Sättigung ist $\bar{r}_z = r$. Hieraus ergibt sich, daß die Berücksichtigung der molekularen Felder die früher gewonnenen Resultate nicht merklich modifiziert.

## Resultat.

Aus den Beobachtungen von Ingersoll über den äquatorialen Kerr-Effekt kann man schließen, daß bei Stahl und Kobalt das magnetooptische Verhalten im Bereiche der Wellenlängen von etwa 2 $\mu$ überwiegend durch die Leitungselektronen bedingt ist. Denkt man diese letzteren der Lorentz-Kraft unterworfen, so geben die Beobachtungen für das auf sie wirkende innere Magnetfeld eine Größe von der Ordnung $10^7$, während das äußere benutzte Feld von der Ordnung 2,5 bzw. $1{,}4 \cdot 10^4$ war.

Dies hohe innere Feld führt erneut auf die Vorstellung, daß in den ferromagnetischen Metallen Moleküle oder Molekülkomplexe mit sehr starken magnetischen Polaritäten vorhanden sind, die durch das äußere Feld die Tendenz zur Parallelrichtung erhalten. Die Größenordnung der aus dieser Vorstellung von Weiß geschlossenen inneren Felder stimmt mit der aus magnetooptischen Wirkungen oben abgeleiteten überein.

Göttingen, im Juni 1915.

(Eingegangen 26. August 1915.)

## Zur Frage der Härtemessung der Röntgenstrahlen auf photographischem Wege.

Von F. Voltz.

Die in der Praxis gebräuchlichsten Härtemesser für Röntgenstrahlen sind die Härtemesser von Wehnelt und Benoist. Ihr Prinzip beruht bekanntlich darauf, daß die Permeabilität einer Substanz variabler Dicke, wie z. B. eines logarithmisch geschweiften Aluminiumkeiles oder einer, nach einer geometrischen Reihe zweiter Ordnung ansteigenden Aluminiumtreppe mit der Permeabilität eines dünnen Silberbleches verglichen wird, das in dem zu messenden Strahlenspektrum ein Gebiet selektiver Absorption besitzt.

H. Kröncke hat nun in seiner Göttinger Dissertation 1913 auf den Umstand hingewiesen, daß die Angaben der auf dem Wehneltschen oder Benoistschen Prinzip beruhenden Härtemesser nur zuverlässig sind bei ein und derselben Betriebsart, während sie bei mehreren Betriebsarten lediglich orientierenden Wert besitzen. Diese Tatsache, die sich ohne weiteres aus der energetischen Betrachtung der Röntgenstrahlenwirkung ergibt, ist leider in der Praxis noch viel zu wenig beachtet worden.

Auch eine Reihe anderer Fehlerquellen sind bei der Verwendung dieser beiden Härtemesser gegeben. Ich konnte z. B. in einer Reihe von Versuchen mehrmals die Beobachtung machen, daß photographisch festgelegte Härtegrade immer andere Werte ergaben, als wenn die Messungen am Leuchtschirm vorgenommen wurden, selbst wenn die Messung von mehreren Personen gleichzeitig gemacht wurde und aus den Angaben dieser Personen wieder das arithmetische Mittel genommen wurde, so daß subjektive Ablesefehler möglichst eliminiert wurden. Dabei war es außerdem durchaus nicht gleichgültig, ob die Messung mittels eines Bariumplatincyanürschirmes vorgenommen wurde oder mittels eines Astralschirmes, dessen fluoreszierende Schicht wolframsaures Kalzium enthält. Zwischen diesen Werten und den photographisch festgelegten konnte ich je nach dem verwendeten Leuchtschirm Härteunterschiede von 1—2 Wehnelt feststellen. Diese Beobachtungen bedürfen jedoch hinsichtlich ihrer Ursache noch einer genauen Untersuchung und Klärung. Die Ursache ist wahrscheinlich in den unregelmäßigen Beziehungen der Absorptionskoeffizienten der Silbersalze und des Bariumplatincyanürs bzw. des wolframsauren Kalziums zu suchen.

Gelegentlich von Spannungsmessungen an Röntgenröhren, bei welchen ich photographische Vergleichsversuche machte, konnte ich weiter feststellen, daß auch in den photographisch festgelegten Härtegraden sich merkwürdig große Differenzen zeigten, je nach der zur Messung verwandten Platte und je nach der Zusammensetzung des Entwicklers, in dem die Platte entwickelt wurde.

Diese zufällige Beobachtung veranlaßte mich, einige systematische Versuche in dieser Richtung anzustellen, die im folgenden näher beschrieben werden sollen.

Zu den Versuchen stand ein kleiner Funkeninduktor von 35 cm Schlagweite zur Verfügung, weiter ein Funkeninduktor von 50 cm Schlagweite. Beide Induktoren wurden vermittels eines Gasunterbrechers mit Leuchtgasfüllung betrieben. In dem Sekundärkreis waren außer einer kleinen Vorschaltfunkenstrecke zur Unterdrückung des Schließungsstromes, ein Milliampèremeter sowie eine parallele Funkenstrecke eingebaut. Parallel zu der Funkenstrecke, bzw. parallel zu der Röntgenröhre waren zwei Luftkondensatoren mit Platten von 30 cm Durchmesser aufgestellt, welche zu einem Hochspannungsvoltmeter von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich von 0—5000 Volt führten. Der Ausschlag des Voltmeters ist ein relatives Maß für die an der Röntgenröhre liegende und zur Wirkung kommende Spannung, die wieder ein Maß für die Härte des Strahlengemisches ist. Um Glimmerscheinungen und Sprühen der Platten zu vermeiden, waren dieselben mit einem dünnen Paraffinüberzug sowohl an den Flächen als insbesondere an den Rändern versehen. An Röhren standen eine Müller-Wasserkühlröhre für Tiefentherapie, sowie eine Effektröhre von Reiniger, Gebbert & Schall zur Verfügung. Die zu den Versuchen benutzte Wehneltskala war besonderer Konstruktion. Auf beiden Seiten des treppenförmig ansteigenden Aluminiumkeils waren Silberbleche angebracht, außerdem waren auf der Unterseite der Skala dünne Bleidrähte gespannt, entsprechend den Stufen des Aluminiumkeils, so daß auch die Silberbleche in der Treppe analogen Feldern auf der Platte sich abbildeten, wodurch die Ablesung der Werte auf der Platte bedeutend sicherer und leichter wurde.

Als Plattenmaterial wurden W.A.H.-Röntgenplatten der Firma Reiniger, Gebbert & Schall und Schleußner-Röntgenplatten verwandt. Eine Plattenreihe wurde in Metholhydrochinon-Entwickler entwickelt, die andere Plattenreihe in Glycinentwickler. Die Entwicklerzusammensetzung war dabei folgende:

I. Glycinentwickler.

1000 g Wasser,
65 g Natriumsulfit
25 g Glycin,
125 g Pottasche.

Zum Gebrauch wurde ein Teil der vorstehenden Entwicklerzusammensetzung mit 2 Teilen Wasser gemischt und auf 18° C gebracht.

II. Methol-Hydrochinonentwickler.

Lösung A: 1000 g Wasser,
15 g Methol,
150 g Natriumsulfit.
Lösung B: 1000 g Wasser,
12 g Hydrochinon,
150 g Natriumsulfit.
Lösung C: 1000 g Wasser,
150 g Pottasche,
1 g Bromkali.

Zum Gebrauch des Entwicklers wurden 1 Teil der Lösung A, 1 Teil der Lösung B, 2 Teile der Lösung C mit 4 Teilen Wasser vermengt und die Mischung auf 18° C gebracht.

Bei der im nachfolgenden aufgezeichneten Versuchsreihe konnte die am Hochspannungsvoltmeter abgelesene Spannung während einer Teilreihe jeweils konstant gehalten werden. In der Tabelle I, welche uns einen Überblick über die Folge der Versuche gibt, bedeutet $V_0$ die am Hochspannungsvoltmeter abgelesene Spannung. Die Expositionszeit $t$ war bei allen Versuchen 7 Sekunden und wurde genau mit der Stoppuhr gemessen. Ebenso wurde während der ganzen Dauer der Versuche der Röhrenstrom auf konstant 2 Milliampère (er ist in der Tabelle mit $J$ bezeichnet) gehalten. Aus der Tabelle ist ferner die übrige Kombination der Versuche zu entnehmen.

Tabelle I.

| No. | $V_0$ | $J$ | Plattensorte | Entwickler | $t$ | Induktor | Röhre |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3000 | 2 | W.A.H. | Methol | 7 | 35 cm | Wasserkühlröhre |
| 2 | 3000 | 2 | Schleußner | „ | 7 | 35 „ | |
| 3 | 3000 | 2 | W.A.H. | Glycin | 7 | 35 „ | |
| 4 | 3000 | 2 | Schleußner | „ | 7 | 35 „ | |
| 5 | 1800 | 2 | W.A.H. | Methol | 7 | 35 „ | Effektröhre |
| 6 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 7 | 35 „ | |
| 7 | 1800 | 2 | W.A.H. | Glycin | 7 | 35 „ | |
| 8 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 7 | 35 „ | |
| 9 | 1800 | 2 | W.A.H | Methol | 7 | 50 „ | |
| 10 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 7 | 50 „ | |
| 11 | 1800 | 2 | W.A.H. | Glycin | 7 | 50 „ | |
| 12 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 7 | 50 „ | |

Die Platten wurden nunmehr unter strengster Einhaltung der Entwicklungsvorschriften entwickelt. Nach dem Trocknen wurden die Platten von mehreren Personen abgelesen. Die Ablesung geschah unter Benutzung einer gleichmäßigen Lichtquelle hinter einer Milchglasplatte und mit Hilfe eines kleinen Papierfensters, so daß immer nur zwei Felder gegenüber betrachtet werden konnten. Aus den von den einzelnen Personen abgelesenen Werten, die übrigens ziemlich genau übereinstimmten, wurde das arithmetische Mittel genommen.

Es muß dabei nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Röhrenspannung sowohl, als auch der Röhrenstrom völlig konstant gehalten werden konnten während der einzelnen je vier Versuche umfassenden Versuchsreihen, die in der Tabelle I aufgeführt sind. Es zeigten sich aus den Versuchen ziemlich große Differenzen eben je nach dem zur Verwendung gekommenen Plattenmaterial und je nach der Entwicklerzusammensetzung und es wurden damit die früheren Beobachtungen vollauf bestätigt.

Die Tabelle II enthält nunmehr die aus den Versuchen erhaltenen Werte. Es bedeutet in der Tabelle wiederum $V_0$ die Röhrenspannung, $J$ den Röhrenstrom.

Tabelle II.

| No. | $V_0$ | $J$ | Plattensorte | Entwickler | Härtegrad |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3000 | 2 | W.A.H. | Methol | 10—11 |
| 2 | 3000 | 2 | Schleußner | „ | 11 |
| 3 | 3000 | 2 | W.A.H. | Glycin | 9—10 |
| 4 | 3000 | 2 | Schleußner | „ | 10 |
| 5 | 1800 | 2 | W.A.H. | Methol | 8 |
| 6 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 9—10 |
| 7 | 1800 | 2 | W.A.H. | Glycin | 8—9 |
| 8 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 9 |
| 9 | 1800 | 2 | W.A.H. | Methol | 8 |
| 10 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 9 |
| 11 | 1800 | 2 | W.A.H. | Glycin | 8—9 |
| 12 | 1800 | 2 | Schleußner | „ | 9 |

Aus der Betrachtung der Versuchsresultate ergibt sich, daß die Werte der Wehneltskala niedriger sind, wenn die Skala auf W.A.H.-Platten aufgenommen wurde, andererseits höher, bei Verwendung von Schleußnerplatten. Auch die Entwicklerzusammensetzung spielt eine Rolle, jedoch ist sie nicht so bedeutend als die Art der Platte selbst.

Ich stellte nun weiter zwei Versuche an, die für die Frage der photographischen Härtemessung sehr interessant sind. Auf die photographische Schicht einer W.A.H.-Platte der Größe

13×18 cm wurde die Härteskala direkt gebracht und zusammen in lichtdichtes schwarzes Papier eingewickelt und belichtet. Dann wurde eine zweite W.A.H.-Platte 13×18 cm in Einzelpackung genommen und die Härteskala unter vollkommen unveränderten Betriebsbedingungen aufgenommen. Beide Platten wurden in Methylhydrochinonentwickler gleich lang entwickelt und ebenfalls wiederum von mehreren Personen unter den bereits beschriebenen Bedingungen abgelesen. Das Resultat war ein Unterschied von 2 Wehnelt in den Angaben der beiden Platten und zwar zeigte die Platte, bei der die Skala direkt auf der Schicht auflag, einen um 2° niederen Wert, als die andere Platte.

### Zusammenfassung.

1. Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen sowie aus der Diskussion dieser Versuche ergibt sich die Tatsache, daß photographisch festgelegte Härtegrade selbst bei ein und derselben Betriebsart durchaus nicht einwandfrei, die Werte vielmehr durch das Plattenmaterial und die Entwicklerzusammensetzung beeinflußbar sind.

2. Da in der Praxis, insbesondere in der medizinischen Praxis eine ganze Reihe von Arbeiten auf Grund von photographischen Härtemessungen aufgebaut sind, so sind diese Arbeiten bzw. weitere auf ihnen aufbauende Arbeiten dementsprechend zu korrigieren.

3. Für fernere Arbeiten, solange es nicht um orientierende Versuche sich handelt, soll die photographische Härtemessung überhaupt ganz eliminiert werden.

(Eingegangen 19. August 1915.)

## Über die Verwendbarkeit des Selens zu Röntgenstrahlenenergiemessungen.

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Robert Fürstenau in Heft 15 dieser Zeitschrift und im Anschluß an meine Arbeit in Heft 11 Jahrgang 1915.)

Von F. Voltz.

Fürstenau erklärt in seiner obigen Arbeit, welche an meine vorausgegangene gleichnamige Arbeit anschließt, daß es durch geeignete Wahl der Herstellungsmethode der Selenzellen möglich sei, einen Selenzellentypus zu erzeugen, der sich „durch absolute Gesetzmäßigkeit seines physikalischen Verhaltens auszeichnet und sich zu praktischen Röntgenstrahlenenergiemessungen in hervorragender Weise eignet". Fürstenau sagt damit, daß die von mir gemachten Beobachtungen, die ich in meiner seinerzeitigen Arbeit beschrieben habe, lediglich für den von mir benutzten Zellentypus zutreffen. Ich habe damals, wie ich nur beiläufig bemerken möchte, die zu meinen Messungen benutzte Zelle von einer Spezialfirma bezogen, die sich vornehmlich mit der Herstellung von Selenzellen befaßt und wurde mir von dieser Firma die bezogene Zelle als „besonders geeignet für Röntgenstrahlenenergiemessungen" bezeichnet.

Wenn es jetzt den eingehenden Versuchen Fürstenaus gelungen ist, einen Selenzellentypus herzustellen, bei welchem das Trägheitsmoment ausgeschaltet wird und wenn man bei diesem Zellentypus zu einer Widerstandszeitkurve kommt, wie sie in Fig. 1 (II) der Fürstenauschen Arbeit angezeigt ist, so ist dies als ein höchst erfreulicher Fortschritt zu bezeichnen.

Fürstenau hat aber richtig erkannt aus der Tatsache, daß ich meine Untersuchungen zu der Gleichung $J_o = f(i^2)$ in Beziehung brachte, daß ich den Seleneffekt als nicht praktisch verwendbar für Röntgenstrahlenenergiemessungen ansehe, weil ich eben auch an eine Meßeinrichtung für die Praxis die Bedingung des einwandfreien Messens stelle. An dieser meiner Behauptung selbst, wenn sie sich in Widerspruch stellt zu den Messungen von Athanasiadis, muß ich trotzdem festhalten.

Die Arbeit von Athanasiadis in den Annalen der Physik, Band 27, 890, 1908, kommt zu dem Schluß, daß man im Selen ein Mittel besitze, um die Intensitäten zweier Röntgenröhren zu vergleichen, und daß außerdem mit Hilfe des Selens die Vergleichung einer Lichtstrahlung und einer Röntgenstrahlung statthaft sei. Außerdem hat Athanasiadis das Gesetz der quadratischen Abnahme der Röntgenstrahlenenergie mittels einer Selenzelle kontrolliert und gefunden, daß diese Methode genauer sei als die übliche mit dem Skiameter.

Diese Schlußfolgerungen von Athanasiadis sind richtig, so lange wir es mit einer Röntgenstrahlung zu tun haben, deren Absorptionskoeffizient $\lambda_m$ in Aluminium kleiner ist als der Absorptionskoeffizient der charakteristischen Röntgenstrahlung des Selens, welcher gleich 18,9 ist, bezogen auf die Masseneinheit und welcher sich aus der Relation

$$J = J_o \cdot e^{-m \cdot \lambda_m}$$

ergibt.

Bevor ich auf die Grundlagen dieser meiner Annahme eingehe, möchte ich auf den Seleneffekt als solchen eingehen.

Die Leitfähigkeit des Selens beruht, wie ich seinerzeit bereits ausführte, auf der Verschiebung des Dunkelgleichgewichts des Selens, und zwar

tritt bei Belichtung eine Verschiebung zugunsten der Modifikation $Se_B$ ein, also derjenigen Modifikation des Selens, welcher allein ein elektrisches Leitvermögen zuzuschreiben ist. Nach der Belichtung tritt die Rückverschiebung des Gleichgewichts ein zugunsten der Modifikation $Se_A$. Wir haben es also einerseits während der Belichtung mit einem arbeitsspeichernden Vorgang zu tun, andererseits mit einem arbeitsleistenden Vorgang. Die primäre Ursache dieser chemischen Lichtwirkung ist, soweit mir augenblicklich die Theorie der photochemischen Erscheinungen bekannt ist, zurückzuführen auf die erhöhte kinetische Energie der reagierenden Molekeln, welche wiederum im Zusammenhang steht zu Resonanzerscheinungen mit der Periode der erregenden elektromagnetischen Wellenzüge. Dadurch kommt ein bestrahltes lichtempfindliches System in einen Zustand, der analog ist dem, welcher sich bei höherer Temperatur einstellen würde. Dabei spielen natürlich die Elektronen der Atome bzw. der Molekeln des Systems die erste und ursächlichste Rolle.

Wenn wir nun speziell den photochemischen Effekt betrachten, der durch die Röntgenstrahlung im Selen hervorgerufen wird, so müssen wir die kinetische Energie der bei der Absorption der Röntgenstrahlung gebildeten Elektronen als erste Ursache des von uns beobachteten photochemischen Effektes betrachten. Wir unterziehen damit den Seleneffekt derselben einheitlichen Erklärungsform, welchen auch die übrigen besonderen Wirkungen der Röntgenstrahlen, wie die Wärmewirkung, die Fluoreszenzwirkung, die chemische Wirkung und die biologische Wirkung, zu unterziehen sind, bei welchen wir ebenfalls als erste Ursache der einzelnen Wirkungen die sekundär gebildeten Elektronen, bzw. deren kinetische Energie anzusehen haben.

Betrachten wir also die Loslösung von Elektronen infolge der in der Selenzelle absorbierten Röntgenstrahlung als die primäre Ursache des Seleneffektes, so ist damit ohne weiteres ersichtlich, daß eine ganz bestimmte gesetzmäßige Relation vorhanden sein muß zwischen der Größe des Effektes und der Menge der gebildeten Elektronen. Es ist somit der Seleneffekt eine Funktion der Menge der gebildeten Elektronen.

Aus den Untersuchungen, die bis jetzt über die sekundäre Röntgenstrahlung vorliegen, ergibt sich, daß die Intensität der sekundären $\beta$-Strahlung eine Funktion der Intensität der Primärstrahlung ist; andererseits steht aber die Intensität der sekundären $\beta$-Strahlung in bestimmtem Zusammenhang mit der Qualität der Primärstrahlung. Im allgemeinen kann man sagen, die Zahl der in einer Sekunde von einem Röntgenstrahlenimpuls ausgelösten Elektronen ist dann ein Maximum, wenn die Härte der Primärstrahlung von dem Wert, der zur Erzeugung der sekundären Röntgenstrahlung, id est der Fluoreszenzstrahlung, noch nicht ausreicht, bis zu dem Wert ansteigt, der zur Erzeugung dieser Strahlung gerade genügt.

Die Zahl der gebildeten Elektronen ist weiterhin abhängig von dem Atomgewicht der emittierenden Substanz. Mit steigendem Atomgewicht steigt auch die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Elektronen für den Fall, daß sich sonst alle übrigen Faktoren gleich bleiben. Der Faktor, der sich für die Zahl der gebildeten Elektronen aus dem Atomgewicht ergibt, ist in unserem Falle 91, wenn der Faktor bei Aluminium gleich 1 gesetzt wird.

Solange wir es also mit einer Röntgenstrahlung zu tun haben, deren Absorptionskoeffizient $\lambda_m$ kleiner ist als 18,9, solange wird die Absorption im Selen eine normale sein und die Menge der gebildeten Elektronen, welche den Seleneffekt bestimmt, wird sich lediglich zusammensetzen aus dem für Selen ein für allemal feststehenden Faktor $k = 91$ und einem zweiten Faktor, welcher durch die Intensität der Primärstrahlung allein bedingt ist.

Ist diese Forderung erfüllt und benutzen wir dann einen Selenzellentypus, wie ihn Fürstenau auf Grund seiner Versuche konstruierte, bei welchem also das Trägheitsmoment fast ganz eliminiert ist, so werden wir Resultate erhalten, die einwandfrei sind, und in diesem Falle ist auch das möglich, was Athanasiadis allgemein feststellen zu können glaubte, nämlich die Intensitäten zweier Röntgenröhren zu vergleichen und andererseits eine Beziehung zu finden zwischen Licht und Röntgenstrahlung.

Nun setzt sich jedoch das Spektrum eines technischen Röntgenrohres aus Strahlungskomponenten zusammen, deren Absorptionskoeffizienten ebenfalls wieder bezogen auf Aluminium und die Masseneinheit schwanken zwischen 88,5 und 0,4. Wir haben es hier mit Spektren zu tun, welche Komponenten enthalten, deren Absorptionskoeffizienten gleich oder höher sind als 18,9, welches der Absorptionskoeffizient der charakteristischen Strahlung des Selens bekanntlich ist.

In diesen, in der Praxis vorkommenden Fällen bestimmt sich somit die Menge der im Selen gebildeten Elektronen nicht mehr allein durch den einen Faktor $k = 91$ und den weiteren Faktor, welcher durch die Intensität der Primarstrahlung gegeben ist, sondern sie wird auch eine Funktion der Primärstrahlenqualität und die ursprünglich einfache Relation wird kompliziert. Wir messen also in dem Selen-

effekt nicht mehr die Intensität allein, sondern eine Energiegröße, welche durch die Qualität mit bestimmt wird. Es tritt ein neuer Faktor hinzu, welcher, wie aus den vorhergegangenen Betrachtungen sich ergibt, umso größer ist, je näher der Mittelwert der einzelnen Absorptionskoeffizienten der Strahlungskomponenten des Röntgenspektrums dem Absorptionskoeffizienten der Fluoreszenzstrahlung des Selens liegt. Andererseits wird dieser Faktor umso kleiner, je weiter sich dieser Mittelwert von dem $\lambda_m$ des Selens entfernt und sich dem $\lambda_m$ der Reihe I des Wismuts nähert.

Die Größe dieses neu hinzugetretenen Faktors wird bestimmt durch die Betriebsart der Röntgenröhre. Bei unveränderter Betriebsart ist dieser Faktor konstant, bei veränderten Betriebsbedingungen ändert sich dieser Faktor.

Die Menge der gebildeten Elektronen ist allerdings in beiden Fällen auch noch allgemein abhängig von der mittleren Härte der Röntgenstrahlung. Diese Beziehung ist jedoch eine gesetzmäßige, es ist die Menge der losgelösten Elektronen umgekehrt proportional der mittleren Härte.

Damit scheidet Selen für Intensitätsmessungen aus, denn hier wird nur diejenige Meßeinrichtung einwandfreie Werte ergeben, bei welcher die Größe des Effektes durch die Intensität allein bestimmt wird, wie z. B. bei der Ionisationsmethode zur Röntgenstrahlenmessung die Anzahl der gebildeten Ionen direkt proportional ist der Intensität der Strahlung, umgekehrt proportional der mittleren Härte der Strahlung.

Selen könnte zur Intensitätsmessung der Röntgenstrahlung neben dem eingangs erwähnten Falle dann noch benutzt werden, wenn wir es mit homogener Primärstrahlung zu tun hätten. Diese Möglichkeit scheidet aber für die praktische Röntgenstrahlenmessung von vornherein aus.

Was nun die Messungen von Athanasiadis anbelangt, so berücksichtigen sie eben auch nicht den Qualitätsfaktor, der infolge der Eigenschaft der selektiven Absorption des Selens sehr variiert und durch die Betriebsart und die einzelnen Betriebsbedingungen bestimmt wird. Athanasiadis sagt von der von ihm angewandten Methode der Strahlenvergleichung, daß sie offenbar genauer sei, als die bis jetzt übliche durch ein Skiameter. Daraus geht aber deutlich hervor, daß Athanasiadis den Qualitätsfaktor unberücksichtigt ließ, denn das Skiameter muß als zur Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nicht verwendbar angesehen werden, eben weil der Effekt stark durch die Qualität der Strahlen beeinflußt wird; es kann damit zum Vergleich auch nicht herangezogen werden. Dies hat man in der Praxis schon längst erkannt. Behandelt ist diese Tatsache bereits in den Verhandlungen der Deutschen Röntgengesellschaft 1905, Bd. I S. 126 von Walter. Hatte man das Skiameter ursprünglich zur Intensitätsmessung angewandt, so konstruierte Walter daraus, nachdem man eingesehen hatte, daß man mit dem Skiameter nicht die Intensität messen könne, einen Härtemesser.

Ich habe im Vorausgehenden den Seleneffekt und die Fehlerquellen bei seiner Anwendung zur Röntgenstrahlenmessung einer Erklärung zu unterwerfen versucht. In nächster Zeit werde ich den experimentellen Beweis erbringen können, daß der Seleneffekt stark durch die selektive Absorption des Selens beeinflußt wird und unter Umständen zu Fehlschlüssen führen kann. Meine Versuche werden damit, wie ich hoffe, die von mir seinerzeit, lediglich als Vermutung, angenommene Ursache bestätigen.

Bei der praktischen Röntgenstrahlenenergiemessung, insbesondere in der Röntgentherapie, handelt es sich nun darum, an Hand der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Meßgerät, also einer physikalisch-chemischen Wirkung, die Wirkung der Strahlen auf die lebende Zelle, also die biologische Wirkung bemessen zu können, und zwar auf Grund vorausgegangener empirischer Vergleichsversuche. Wir haben es im Körper aber ebenfalls mit Substanzen zu tun, die selektives Absorptionsvermögen besitzen, wie z. B. Eisen und Kalk, deren Atomgewichte beide höher liegen als 27. Es wird bei ihnen die Zahl der gebildeten Elektronen, die wiederum für den chemischen Umsatz, id est den biologischen Effekt, bestimmend ist, dem Maximum zustreben. Ist nun auch noch die zur Verwendung kommende Röntgenstrahlenmeßmethode der Fehlerquelle der selektiven Absorption unterworfen, so können unter Umständen sehr große Differenzen auftreten und man kann unmöglich sagen, daß die durch den Seleneffekt ausgedrückte Strahlenenergie in irgendwelchen gesetzmäßigen Beziehungen zu der Strahlenenergie steht, die sich im biologischen Effekt offenbart. Ein Vergleich ist damit unmöglich; vergleichen will aber die praktische Röntgenstrahlenmessung.

Wir haben hier beim Selen eben die gleiche Erscheinung wie bei der Dissoziation der Silbersalze unter dem Einflusse des Röntgenlichtes. Auch Silber hat im Strahlenspektrum eines technischen Röntgenrohres ein Gebiet selektiver Absorption. Solange man es mit Strahlen gleicher Wellenlänge, also homogener Strahlung zu tun hat, ist die Schwärzung einer photographischen Schicht nach Abzug der Schleierschwärzung eine direkte Funktion der Intensität der die Schwärzung hervorrufenden Strahlung. Kompliziert

wird diese Beziehung, sobald wir es mit komplexer Strahlung zu tun haben. Dann ist es unmöglich, Schwärzungsgrade als Werte für die Intensität festzulegen.

Ist es damit wohl möglich, durch Konstruktion eines besonderen Selenzellentypus eine Zeitwiderstandskurve zu erzielen, wie sie Fürstenau in Fig. 1 (II) erhalten hat, bei der das Trägheitsmoment als praktisch eliminiert gelten darf, so darf doch die Erscheinung der selektiven Absorption als den Seleneffekt erheblich bestimmendes Moment nicht außer acht gelassen werden und diese Erscheinung kann meines Erachtens die Werte enorm beeinflussen. Dies darf ich vielleicht schon meinen gegenwärtig noch schwebenden Versuchen entnehmen.

Deswegen bin ich auch der Meinung, daß die Betriebsart des Röntgenrohres bei derartigen Messungen in Betracht zu ziehen ist. Bei langsamer Unterbrechungsfrequenz erhält man eine andere Entladungskurve als bei schneller Frequenz des Unterbrechers und die Zusammensetzung eines Röntgenstrahlengemisches ist ja wesentlich von dem Verlauf der Entladung abhängig. Die Form der Entladungskurve bedingt zum Teil die Zusammensetzung des Spektrums.

Zusammenfassung.

Wenn es Fürstenau zwar gelungen ist, das Trägheitsmoment einer Selenzelle durch geeignete Zellenwahl zu eliminieren, so ist doch aus den vorausgegangenen Betrachtungen zu entnehmen, daß die Eigenschaft der selektiven Absorption den Seleneffekt wesentlich beeinflussen kann, wenn man als primäre Ursache des Seleneffektes die bei der Absorption der Röntgenstrahlen in der Selenzelle entstehende kinetische Energie der Elektronen ansieht. Der durch diese Eigenschaft des Selens hinzukommende Faktor, der damit als Meßfehler anzusehen ist, ändert sich mit der Betriebsart und den Betriebsbedingungen. Den experimentellen Beweis hoffe ich in Bälde erbringen zu können und werde ich die Versuche an dieser Stelle publizieren. Ich muß somit nach wie vor auf meiner Ansicht bestehen, daß Selen sich zu praktischen Röntgenstrahlenenergiemessungen nicht eignet, auch wenn es gelungen ist, das Trägheitsmoment als Fehlerquelle zu eliminieren. Umso wertvoller ist die Konstruktion dieses Selenzellentypus durch Fürstenau aber für andere Meßzwecke, insbesondere für die Strahlenmessung im ultravioletten Gebiet des Spektrums.

(Eingegangen 25. August 1915.)

# BESPRECHUNGEN.

**L. Zehnder, Der ewige Kreislauf des Weltalls.** Nach Vorlesungen über physikalische Weltanschauungen an der K. Technischen Hochschule Berlin. gr. 8. VIII u. 408 S. mit 214 Abbildungen und einer Tafel. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1914. Preis gebunden M. 10.50

Das in die drei Abschnitte „sichere Ergebnisse", „unsichere Hypothesen" und „meine Nebularhypothese" gegliederte Werk will entsprechend seiner Entstehung aus Vorlesungen über eine auf physikalischer Grundlage aufgebaute Weltanschauung den Studierenden aller Fakultäten zunächst die Bekanntschaft mit den hauptsächlichsten und für den Fernerstehenden interessantesten astronomischen und astrophysikalischen Tatsachen vermitteln. Es wendet sich aber im III. Kapitel der Entwicklung einer allgemeinen Weltentstehungstheorie zu, über die der Autor schon vor Jahren viel publiziert hat. Der etwas vielsagende Titel des Buches sollte von der Lektüre nicht zurückhalten, denn es enthält gerade in seinem hypothetischsten Teile sehr feine Gedankengänge: einen feinen logischen Aufbau auf einige wenige Grundannahmen, über die zu diskutieren hier nicht der Ort ist. Vielleicht wird auch der Physiker in Hinblick auf die zunehmende Bedeutung der „elastischen" Gesichtspunkte in der Materietheorie manche Anregung finden. Die Ideen Zehnders erinnern in vieler Hinsicht, zum Beispiel betreffs der Begrenztheit eines — beiläufig atomischen — Weltäthers, an Lord Kelvinsche Kühnheiten. Man vergleiche übrigens auch die Publikationen von Zehnder in dieser Zeitschrift 11, 242, 1910 sowie in den Verh. d. D. physik. Gesellsch. 14, 438, 1912 und 15, 1317, 1913. H. Hörig.

**O. Heimstädt, Apparate und Arbeitsmethoden der Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung mit besonderer Berücksichtigung der Spiegelkondensoren.** Handbuch der mikroskopischen Technik, Bd. V, 1915. gr. 8. 72 S. m. 71 Abbildungen. Stuttgart, Franckhsche Verlagshandlung, 1915. Geh. M. 2.—, geb. M. 2.80

Als eine Zusammenstellung der nicht jedem ohne weiteres zugänglichen verschiedenen Arbeiten muß das vorliegende Heft zum Einarbeiten in die ultramikroskopische Technik warm empfohlen werden. Es wird nicht nur dem, der die Apparate als Mittel zum Zweck benutzen will, willkommen sein, sondern auch dem Physiker, der ein Interesse am ganzen Gebiete hat.

Unter Vermeidung weitergehender theoretischer Erörterungen werden zunächst die physikalischen Grundlagen in vorzüglich klarer und übersichtlicher Weise entwickelt und bei der dann folgenden kritischen Beschreibung der verschiedenen Ultramikroskope (Zsigmondy, Siedentopf, Cotton und Mouton, Skarpa) wird durch teilweise Referierung hierher gehörender Untersuchungen das Interesse des Lesers auch auf die in Rede stehenden Arbeitsgebiete geleitet, was als

ein besonderer Vorzug der Darstellung zu betrachten ist. Die Abschnitte über Spiegel- und Plattenkondensoren bringen namentlich Reichertsche Konstruktionen (Wien), sodann folgen Kapitel über den Zeißschen Paraboloidkondensor, über Zweiflächenkondensoren verschiedener Autoren, die dioptrischen Kondensoren und das Kardioidultramikroskop, während die beiden letzten Kapitel verschiedene Nebenapparate zur Dunkelfeldbeleuchtung und das Fluoreszenzmikroskop behandeln. Literatur und Sachverzeichnis sind vorhanden.

H. Hörig.

---

**F. Bremer, Leitfaden der Physik.** Auf Grund gemeinsamer Schülerübungen. I. Teil: Für die mittleren Klassen höherer Lehranstalten. gr. 8. IV u. 122 S. mit 210 Figuren im Text und auf einer Tafel. Leipzig, B. G. Teubner. 1914. Gebunden M. 1.50

Bei der im raschen Wachsen begriffenen Erkenntnis des großen Wertes der Schülerübungen lag es nahe, auch dem Lehrbuch diese Übungen zugrunde zu legen. Das ist mehrfach geschehen. Gewiß ist es für jeden Lehrer, der irgendwie dem neuen Lehrverfahren Interesse entgegenbringt, lehrreich zu erfahren, wie andere auf diesem Gebiete arbeiten, was aber von allen methodischen Lehrbüchern gilt, das gilt hier in besonders hohem Maße: Sie sind eine Fessel für den Lehrer. Es läßt sich der Gedanke nicht unterdrücken, daß ein derartiges Lehrbuch schwerlich für den Schüler verwendbar ist, wenn der Lehrer nicht jede Selbständigkeit aufgeben will. Das wird leider auch das Schicksal des vorliegenden Buches sein, wie geschickt es auch abgefaßt ist (daß z. B. die Statik vor der viel schwereren Dynamik behandelt wird) und wie sehr man auch mit der Anordnung des Stoffes, der Auswahl der Versuche unter besonderer Berücksichtigung quantitativer Messungen und Verwendung einfacher billiger Apparate einverstanden sein mag. Dem Lehrer jedoch, vor allem dem Anfänger auf dem Gebiet der Schülerübungen, kann es sehr gute Dienste tun.

Koehan.

---

**H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung nebst einer Einführung in andere Teile der Mathematik.** Unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von G. C. Schmidt. gr. 8. VII u. 602 S. mit 123 Figuren. Dritte Auflage. Leipzig, J. A. Barth. 1915. M. 14.—, geb. M. 15.50

Die erste Auflage des trefflichen Buches von Lorentz-Schmidt ist in dieser Zeitschrift **2**, 658, 1901 einer ausführlichen Besprechung gewürdigt worden, die seine Bedeutung für die studierenden Physiker klar hervorhebt. Man darf mich daher mit der Anzeige der dritten Auflage begnügen, deren rasches Erscheinen ja schon einen Maßstab für die Vortrefflichkeit des Werkes abgibt. Neu aufgenommen ist in dieser Auflage eine kurze Einführung in die mehrdimensionale Geometrie und eine vom Übersetzer herrührende Sammlung der wichtigsten Formeln, wodurch die Brauchbarkeit des Buches sicherlich gewonnen hat.

C. Schaefer.

---

## Berichtigung

### zur Übersicht über die Kriegsbeteiligung der Deutschen Physiker.

**Hirsch, Jos.** Dr., Assistent am Institut für Experimentalphysik in Königsberg, seit Kriegsbeginn als Kriegsfreiwilliger bei der Festungs-Funkerstation Mainz, jetzt kriegsfreiwill. Unteroffizier bei der Armee-Telegr.-Abt. Woyrsch, Kraftwagenzug.

**Pröll, A.**, Dr.-Ing., Professor an der Technischen Hochschule Hannover, Oberleutnant bei der k. k. Luftschifferabteilung am Flugfelde Aspern bei Wien.

**Mainka, C.**, Dr., wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Kaiserl. Hauptstation für Erdbebenforschung in Straßburg i. E., z. Zt. Kriegsfreiwilliger, Armeeabteilung Gaede, 7. Württemb. Infant.-Landw.-Division, Fußart. Batt. 241, Oberelsaß.

---

## Personalien.

(**Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.**)

**Habilitiert:** An der Universität Tübingen Dr. Percy Brigl für Physiologische Chemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Paul Humann (bisher an der Technischen Hochschule Hannover) für angewandte Physik, an der Universität Wien Dr. Fritz Paneth für anorganische Chemie und Radioaktivität.

**Berufen:** Zu ord. Professoren an der Universität in Konstantinopel der Privatdozent der organischen Chemie an der Technischen Hochschule Charlottenburg Dr. Hoesch und der Assistent für Chemie an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Gustav Fester, der ord. Professor der angewandten und medizinischen Chemie an der Universität Innsbruck Dr. Adolf Windaus zum ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Göttingen, der ord. Honorarprofessor für physikalische Chemie an der Universität Breslau und etatsmäßige Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule daselbst Dr. Rudolf Schenck zum ord. Professor für allgemeine und Experimental-Chemie an der Universität Münster, der Astronom Dr. August Stollberg aus Nordhausen zum meteorologischen Beobachter an der Sternwarte in Lemberg.

**Gestorben:** Der ord. Professor für darstellende Geometrie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Eduard Janisch, der Privatdozent der Chemie an der Universität Rostock Professor Dr. Franz Kunckell, der Abteilungsvorsteher am Geodätischen Institut zu Berlin-Potsdam Geheimrat Professor Dr. Theodor Albrecht.

---

## Gesuche.

**Promovierter Physiker,**

28 J., wegen Verwundung militärfrei, mit gediegenen Kenntnissen und längerer Laboratoriumspraxis **sucht** möglichst selbständige Tätigkeit in der Industrie. Spezialgebiete: Elektrizität, Vakuum und Glühtechnik. Gehaltsanspruch 300 M. monatl. Angebote erbeten an den Verlag von S. Hirzel in Leipzig unter **S. H. 452.**

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.